E. Marchwald
Diss. Basel 1895

Ueber die Molybdate
des
Kobalts, Nickels, Mangans, Eisens, Aluminiums und Chroms.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

Eduard Marckwald
aus Luckenwalde.

BERLIN 1895.
C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

BIBLIOTHEEK
RIJKS
UNIV.
LEIDEN

Dem Andenken

meines teuren Vaters

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0026

Nachdem Berzelius[1]) das chemische Verhalten der Verbindungen des Molybdäns näher studiert hatte, richtete sich die Aufmerksamkeit der Erforscher dieses Gebietes in erster Linie auf die Bearbeitung der Salze der Molybdänsäure.

Berzelius kannte nur zwei Arten derselben: Solche, „die 1 Atom Basis auf 1 Atom Säure enthalten," die normalen Salze, und saure Salze, „in denen die Säure verdoppelt ist."

Durch eingehende Untersuchungen, von denen in erster Linie diejenigen von Delafontaine[2]), Svanberg und Struve[3]) und Ullik[4]) zu nennen sind, wurde aber bereits das Irrtümliche dieser Ansicht nachgewiesen und erkannt, dass die Molybdänsäure in ausgezeichnetem Masse, ähnlich der Mehrzahl der übrigen Metallsäuren, im Stande ist, Salze zu bilden, welche sich auf die verschiedensten Sättigungsstufen zurückführen lassen.

---

[1]) Congl. Vet. Acad. Handlingar för 1825. XXIX, 325.
[2]) Arch. des Sciences phys. et nat. XXIII, 5. XXV, 212.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 1848. 257, 1854. 449.
[4]) Sitzgsb. d. k. Akad. d. Wiss. Bd. LV. 1867. Bd. LX. 1869.

Die Untersuchungen der genannten Forscher sind in erster Linie zu dem Zwecke unternommen worden, die Zusammensetzung der Molybdate der Alkalimetalle und des Ammoniums festzulegen, und nur sehr vereinzelt finden sich in ihren Arbeiten, und auch sonst in der Literatur, Angaben über die Molybdate anderer Elemente. Besonders fehlen solche über diejenigen der Schwermetalle.

Es müssen nun in neuerer Zeit angestellte Untersuchungen auf anderen Gebieten es von grossem Interesse erscheinen lassen, unsere Kenntnisse der molybdänsauren Salze zu vervollkommnen. Man hat z. B. vielfach nachgewiesen, dass die den sauren Alkalisalzen von Metallsäuren, wie Wolframsäure, Chromsäure, Vanadinsäure, Arsensäure u. a. entsprechenden Sättigungsstufen der Metallsalze nicht existenzfähig sind. Am eingehendsten erforscht sind diese Erscheinungen bei der Vanadinsäure[1]); so gut wie vollständig fehlen aber analoge Untersuchungen bei der Molybdänsäure.

Aus diesem Grunde wurde in der vorliegenden Arbeit eine eingehende Untersuchung über die Molybdate des Kobalts, Nickels, Mangans, Eisens, Aluminiums und Chroms unternommen, bei welcher drei Gesichtspunkte massgebend waren:

Einmal der, überhaupt die Zusammensetzung der Metallmolybdate festzulegen, sodann der weitere, der soeben auseinandergesetzt wurde, die Veränderung des Verhältnisses zwischen Säure und Basis zu ermitteln, und schliesslich ein dritter, über den noch einige Erläuterungen gegeben werden mögen.

---

[1]) S. z. B. die Arbeiten von Manasse, Annal. 240, 33; Radau, Ann. 251; 128, 129, 136, 137; Friedheim, Zt. anorg. Chemie V 437, VI, 11.

Die Errungenschaften der neueren Forschungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie drängen zu der Erkenntnis hin, dass auf dem in Rede stehenden Arbeitsfelde die Verhältnisse ungleich komplizierter liegen als man bisher anzunehmen geneigt war. Während man früher glaubte, dass auch bei den sauren Salzen einfache Verhältnisse vorherrschen, also ähnlich wie z. B. bei den Chromaten Mono-, Di-, Tri-, etc. saure Salze existieren, hat man jetzt erkannt, dass vielfach saure Salze mit dem kompliziertesten Verhältnis von Base zu Säure bekannt sind.

Es sei hier z. B. nur an die Vanadate erinnert, bei denen zwischen normalen Salzen und fünffach sauren Salzen nicht weniger als 14 verschiedene Sättigungsstufen liegen.

Es muss nun auffallen, dass bei den Molybdaten fast ausschliesslich bisher solche sauren Salze bekannt sind, bei denen sich Basis zu Säure wie 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8 oder 1 : 10 verhält, und dass nur bei einer Klasse von Salzen, den sogenannten Paramolybdaten, dasselbe Verhältnis durch die Zahlen 1 : 2.33 (3 : 7) bez. — darüber sind die Ansichten noch geteilt — 1 : 2.4 (5 : 12) ausgedrückt wird.

Es lag nun die Möglichkeit offen, durch die hier beabsichtigten Untersuchungen auch darüber Aufschluss zu erhalten, ob nicht noch andere Sättigungsstufen existieren, und diese Erkenntnis zu fördern muss von hohem Interesse erscheinen, denn über die Natur der sauren Molybdate selbst[1]) wird man um so eher ein Urteil fällen können, je grösser die systematisch durchforschte Anzahl derselben ist. —

Zur gleichzeitigen Erreichung der drei genannten Ziele musste eine geeignete Arbeitsmethode gewählt werden.

---

[1] Vergl. am Schlusse der Arbeit.

Durch die Untersuchungen Ulliks ist nachgewiesen worden, dass die Mehrzahl der sich von schwachen Basen ableitenden sauren Molybdate beim Erhitzen unter Abgabe von Molybdänsäure in normale Salze verwandelt wird.

Aus diesem Grunde schien es wenig aussichtsvoll auf trockenem Wege, also durch Zusammenschmelzen von Molybdänsäure oder Molybdaten mit Carbonaten oder Basen, saure Metallsalze darstellen zu wollen, ein Verfahren, welches von Schulze[1]) zur Gewinnung gewisser normaler Metallmolybdate eingeschlagen wurde.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung von Metallmolybdaten ist von Ullik[2]) angegeben worden. Er erkannte, dass durch Kochen von selbst in Wasser unlöslichen Carbonaten mit Molybdänsäure Lösungen, die Metall und Molybdänsäure enthalten, gebildet werden.

In diesen befinden sich stets auf 1 Mol. Basis 4 Mol. Säure. Es gelingt aber nur durch schnelles Verdunsten einzelner Tropfen dieser Lösungen zu amorphen Tetramolybdaten zu gelangen. Verfährt man wie gewöhnlich, engt also dieselben langsam über Schwefelsäure ein, so bilden sich schwer lösliche Trimolybdate und — Ullik lässt dies unentschieden — lösliche Molybdänsäure oder saurere Molybdate, welche in der Mutterlauge verbleiben.

Dieser Weg war also höchstens behufs Gewinnung von Trimolybdaten zu benutzen.

Am zweckmässigsten musste es aus den angegebenen Gründen erscheinen, den Versuch zu machen, Metallmolybdate durch doppelte Umsetzung löslicher Alkalimolybdate mit Metallsalzen herzustellen. Hierzu wurden — zum Teil aus Gründen, die später zu erörtern sein

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126. 49.

[2]) Sitzb. d. Akad. d. Wiss. LV. 1867. LX. 1869.

werden — normales Natriummolybdat(Na_2O, MoO_3), Natriumdimolybdat (Na_2O, $2MoO_3$), Natriumtetramolybdat (Na_2O, $4MoO_3$), Natriumparamolybdat ($3Na_2O$, $7MoO_3$) und Ammoniumparamolybdat ($3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$) gewählt.[1])

I. Abschnitt.

Kobaltmolybdate.

a. Verhalten von normalem Natriummolybdat gegen Kobaltchlorid.

Wird eine 6,5 % Lösung von Kobaltchlorid ($CoCl_2 + 6aq$) mit der äquivalenten Menge einer 3,5 % Lösung von normalem Natriummolybdat (Na_2O,MoO_3)[2]) kalt gemischt, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar und behält unverändert eine schwach rosa Färbung bei. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich jedoch, mit zunehmender Konzentration in wachsendem Masse, ein prächtig blauvioletter, fein krystallinischer Körper aus, der in Wasser so gut wie unlöslich

[1]) Die Darstellungsweise dieser Körper und ebenso die bei der Analyse der erhaltenen Verbindungen befolgte Methode wird an geeigneter Stelle angegeben werden.

[2]) Das zu diesen und den folgenden Versuchen benutzte normale Natriummolybdat wird am besten nach den Angaben von Svanberg und Struve (K. Sv. Vet. Akad. Handl. 1848. I, 26) durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Natriumcarbonat und Molybdänsäure dargestellt. Der Körper wird in trockenem Zustande bei Abschluss der Luft aufbewahrt und vor jedem Versuch frisch gelöst, letzteres aus dem Grunde, weil, wie beobachtet wurde, die wässrigen Lösungen des Salzes sich beim Stehen, wahrscheinlich durch Einwirkung der Kohlensäure der Luft, unter Bildung saurer Salze zersetzen.

ist und daher durch Waschen mit kleinen Mengen kalten Wassers von der anhaftenden Mutterlauge befreit werden kann.

Die Analyse[1]) der lufttrockenen Substanz führte zu den folgenden Werten:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für CoO, MoO_3, H_2O
0,2875 g	0,1744 g MoO_3	60,66 % MoO_3	60,69 % MoO_3	60,71 % MoO_3
0,2712 -	0,1647 - MoO_3	60,73 - MoO_3		
0,2875 -	0,0713 - Co	31,50 - CoO	31,60 % CoO	31,69 - CoO
0,2712 -	0,0672 - Co	31,69 - CoO		
Wasser aus der Differenz			7,71 % H_2O	7,60 - H_2O.

[1]) Methode der Analyse:

In dieser und den meisten der im folgenden zu beschreibenden Verbindungen kann die Trennung des Molybdäns von den Metallen mit grösster Genauigkeit durch Erhitzen derselben in einem Strom trockener Chlorwasserstoffsäure durchgeführt werden (Péchard, Compt. rend. 114. 173). Die in einem Schiffchen abgewogene Substanz wird im Glasrohr bei einer Temperatur, die noch unter Rotglut liegt, zersetzt. Es entweicht dabei sämtliches Molybdän in Gestalt der weissen, sehr leicht flüchtigen, von Debray (Compt. rend. 46. 1101) entdeckten Verbindung

$$MoO_3, 2HCl = OMo \begin{matrix}(OH)_2 \\ Cl_2\end{matrix},$$

die in mit Wasser gefüllten Vorlagen absorbiert wird. Durch Eindampfen dieser Lösung unter schliesslichem Zusatz von etwas Salpetersäure wird Molybdänsäure erhalten, welche nach schwachem Glühen gewogen wird. Der Inhalt des Schiffchens wird je nach der Natur der betreffenden Verbindung verschieden behandelt. Bei Kobalt- und Nickelsalzen wurde der Rückstand in Wasser gelöst, dann mit Schwefelsäure eingedampft und das Metall nach dem Abrauchen derselben nach der Claassen'schen Oxalatmethode elektrolytisch abgeschieden.

Es ergiebt sich nämlich aus den gefundenen Prozentzahlen das folgende Molekularverhältnis:

CoO	:	MoO_3	:	H_2O
$\frac{31,60}{75,18}$		$\frac{60,69}{144}$		$\frac{7,71}{18}$
= 0,4203	:	0,4214	:	0,4277
= 1	:	1	:	1

In der Verbindung liegt also

Normales Kobaltmolybdat

vor.

Beim Glühen verliert dasselbe sämtliches Wasser, schmilzt aber dabei nicht und behält auch seine Farbe fast unverändert bei.

Beim Erwärmen auf 100° verlieren:

0,479 g Sbst. 0,0056 g H_2O, d. i. 1,17 % H_2O,

beim Erwärmen auf 120°

0,479 g Sbst. 0,008 g H_2O, d. i. 1,67 % H_2O,

das Wasser ist also ziemlich fest gebunden.

Die prachtvoll violett gefärbte Verbindung ist auch in heissem Wasser so gut wie unlöslich. Konzentrierte Säuren zersetzen dieselbe unter Abscheidung von Molybdänsäure, die bei weiterem Zusatz der Säure gleichfalls in Lösung geht; verdünnte Säuren lösen sie glatt auf.

Auch mit Ammoniak giebt der Körper eine rote Lösung, die beim Stehen an der Luft braun wird, wobei vielleicht zunächst die von Sonnenschein[1]) erhaltene Ammoniakverbindung $CoO, MoO_3, 2NH_3, H_2O$ gebildet wird.

Fixe Alkalien zersetzen das Salz unter Abscheidung von Kobalthydroxyd.

Das normale Kobaltmolybdat wird sofort erhalten, wenn man die gemischten Lösungen, die die oben angegebene

[1]) Journ. prakt. Chem. 53. 340.

Konzentration besitzen, erhitzt und zwar am besten unter stetem Umrühren auf dem siedenden Wasserbade, um so die Bildung wasserärmerer Verbindungen an den stärker erhitzten Stellen des Gefässes zu vermeiden.

Die Analyse eines so erhaltenen, in oben beschriebener Weise gereinigten und getrockneten Salzes führte zu folgenden Werten:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für CoO,MoO_3,H_2O[1])
0,2745 g	0,1672 g MoO_3	60,91 % MoO_3	60,69 % MoO_3	60,76 % MoO_3
0,2672 -	0,1616 - MoO_3	60,48 - MoO_3		
0,2745 -	0,0673 - Co	31,13 - CoO	31,28 % CoO	31,64 - CoO
0,2672 -	0,0649 - Co	31,42 - CoO		
	Wasser aus der Differenz		8,03 % H_2O	7,60 - H_2O.

Aus normalem Alkalimolybdat und Kobaltsalzen ist normales Kobaltmolybdat bisher auf nassem Wege nicht erhalten worden. Berzelius[2]) beschreibt wohl die Verbindung als schmutzig gelben, beim Trocknen rot werdenden Niederschlag, giebt jedoch nichts näheres darüber an, auf welchem Wege sie erhalten wurde, und kann man, da weder hier noch bei einer der später zu beschreibenden Reaktionen ein Körper mit diesen Eigenschaften erhalten wurde, nur annehmen, dass er kein reines Produkt unter den Händen gehabt hat.

Schulze[3]) erhielt durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. normalem Natriummolybdat mit 2 Mol. Kobaltchlorid

[1]) Der Uebersichtlichkeit wegen soll die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen stets mit aufgelösten Formeln in alter dualistischer Schreibweise gegeben werden.

[2]) Lehrbuch 3. 653.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 126. 54.

und 2 Mol. Kochsalz und Auslaugen der Schmelze mit Wasser schlecht ausgebildete, graugrüne Krystalle von wasserfreiem, normalem Salz.[1])

Dagegen hat Coloriano[2]) die oben beschriebene Verbindung dadurch erhalten, dass er das Ammoniumparamolybdat ($3(NH_4)_2O,7MoO_3 + 4aq$) mit Kobaltnitrat $Co(NO_3)_2$ erhitzte und die hierbei entstandene Fällung mit Wasser digerierte. Nach seiner Ansicht entsteht hierbei zunächst ein saures Kobaltmolybdat, dem durch das Digerieren mit Wasser Säure entzogen wird, ein Weg der Darstellung, der jedenfalls viel weniger einfach als der oben beschriebene ist und ausserdem auch nicht unmittelbar zu dem reinen Körper führt.

Es wird später noch auf diese Bildungsweise zurückgekommen werden.

b. Verhalten von Natriumdimolybdat[3]) ($Na_2O,2MoO_3$) gegen Kobaltchlorid.

Das in dem vorigen Abschnitte beschriebene normale Kobaltmolybdat wird auch erhalten, wenn man äquivalente Mengen der Lösungen von Natriumdimolybdat und Kobaltchlorid in der Kälte mit einander vermischt und die zunächst klare Lösung über Schwefelsäure einengt oder auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Auch hier scheidet

---

[1]) Dasselbe findet sich in der Natur als Pateroit.

[2]) Bull. de la soc. chim. L 451.

[3]) Das zu diesen und den entsprechenden Versuchen verwandte Natriumdimolybdat wurde durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Natriumcarbonat und 2 Mol. Molybdänsäure erhalten (Ullik, l. c.). Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse des Dimolybdates zerfällt unter Wasser in kleine Krystalle und wird ziemlich schwer von heissem Wasser gelöst. Zu jedem Versuche wurden frisch bereitete Lösungen verwendet.

sich, in ersterem Falle allmählich, im zweiten sofort, das blaue, in Wasser unlösliche, normale Salz ab.

Erhaltene Analysenwerte auf wasserfreie Substanz berechnet:

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
A. (in der Kälte)			
0,2349 g	0,1544 g MoO_3	65,73 % MoO_3	65,64 % MoO_3
0,3438 -	0,2254 - MoO_3	65,55 - MoO_3	
0,2349 -	0,0640 - Co	34,27 - CoO	34,36 - CoO
0,3438 -	0,0924 - Co	34,45 - CoO	
B. (i. d. Wärme)			
0,5284 g	0,344 g MoO_3	65,16 % MoO_3	65,08 % MoO_3
0,5834 -	0,3796 - MoO_3	64,99 - MoO_3	
0,5284 -	0,1449 - Co	34,84 - CoO	34,92 - CoO
0,5834 -	0,16 - Co	35,01 - CoO	

Es ergiebt sich hieraus das Molekularverhältnis für:

A.			B.		
CoO	:	MoO_3	CoO	:	MoO_3
34,36		65,64	34,92		65,08
75,18		144	75,18		144
0,457	:	0,456	0,464	:	0,452.

Der Wassergehalt des Salzes ist ein wechselnder, was jedenfalls darauf zurückzuführen ist, dass die feinpulvrige Verbindung die anhaftende Feuchtigkeit nur schwer entlässt und erst nach mehrwöchentlichem Liegen vollkommen lufttrocken ist. —

Der weitere Verlauf der in der ursprünglich aus Dimolybdat und Kobaltchlorid bestehenden Flüssigkeit sich vollziehenden Reaktion führt dann zur Bildung verschiedener Körper, je nachdem man die Verdunstung von Anfang an

in der Kälte vornahm oder zunächst zum Sieden erhitzt hatte.

α. Bei gewöhnlicher Temperatur.

Nachdem die Abscheidung des normalen blauen Salzes beendet, bilden sich beträchtliche Mengen mikroskopischer, brauner, in Wasser schwer löslicher Nädelchen eines bisher unbekannten, wasserhaltigen Kobaltdimolybdates.

Die Analyse desselben ergab:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $2CoO,4MoO_3, 13H_2O$
0,8332 g	0,5007 g MoO_3	60,09 % MoO_3	60,05 % MoO_3	59,98 % MoO_3
0,56 -	0,336 - MoO_3	60,00 - MoO_3		
0,9332 -	0,1053 - Co	16,05 - CoO	15,92 % CoO	15,65 - CoO
0,56 -	0,0697 - Co	15,78 - CoO		
Wasser aus der Differenz			24,03 % H_2O	24,37 - H_2O.

Es ergiebt sich nämlich aus den gefundenen Prozentzahlen das folgende Molekularverhältnis:

$$\begin{aligned} &CoO &&: &&MoO_3 &&: &&H_2O \\ = &\frac{15,92}{75,18} &&: &&\frac{60,05}{144} &&: &&\frac{24,03}{18} \\ = &\ 0,212 &&: &&\ 0,417 &&: &&\ 1,334 \\ = &\ 1 &&: &&\ 1,97 &&: &&\ 6,3 \\ = &\ 2 &&: &&\ 4 &&: &&\ 13. \end{aligned}$$

Beim Erwärmen auf 100° verloren:

0,1392 g Sbst. 0,0222 g H_2O, d. i. 15,96 % H_2O

0,8326 g Sbst. 0,134 g H_2O, d. i. 16,08 % H_2O

Bei 100° gehen demnach $^2/_3$ des Wassers fort und es hinterbleibt bei dieser Temperatur ein Salz von der Zusammensetzung

$$CoO,2MoO_3 + 2H_2O.$$

Beim Glühen auf dem Gebläse verliert dasselbe Wasser und Molybdänsäure und geht in normales, violettes Salz über.

Aus der von dem Dimolybdat abgegossenen Mutterlauge scheidet sich schliesslich ein Gemenge verschieden gefärbter, undeutlich krystallinischer Massen aus, die in der Hauptsache aus feinen, weissen, mikroskopischen Nädelchen bestehen. Dieselben sind, wie später zu erörtern sein wird, Natriumtrimolybdat.

β. In der Wärme.

Wird das Gemenge beider Körper, nachdem die Ausscheidung des blauen normalen Molybdates in der Hitze vor sich gegangen ist, in der Wärme weiter konzentriert, so scheidet sich aus der roten Lösung noch weiter blaues, normales Salz aus, und es hinterbleibt schliesslich eine farblose, klare, sauer reagierende Mutterlauge.

Lässt man aber, nach einmaligem Erwärmen der gemischten Lösungen und Entfernung des blauen normalen Salzes, in der Kälte über Schwefelsäure verdunsten, so scheiden sich aus der rot gefärbten Lösung nach bedeutender Konzentration grosse dunkelkirschrote Krystalle aus, welche sich in kaltem Wasser langsam und, ohne Zersetzung zu erleiden, lösen, von heissem Wasser jedoch sofort, unter Abscheidung der normalen blauen Kobaltverbindung, zersetzt werden.

Im Gegensatz zu dem in der Kälte ausgeschiedenen Dimolybdat, erwiesen diese Krystalle sich bei der Analyse als ein Natriumkobaltparamolybdat von der Formel

$$CoO, 2Na_2O, 7MoO_3 + 20H_2O.$$

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $CoO_2, Na_2O, 7MoO_3, 20H_2O$
0,56 g	0,3536 g MoO_3	64,20 % MoO_3	64,03 % MoO_3	64,32 % MoO_3
0,1392 -	0,0889 - MoO_3	63,86 - MoO_3		

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $CoO_2, Na_2O, 7MoO_3, 20H_2O$
0,56 g	0.1037 g Na_2SO_4	8,09 % Na_2O	8,24 % Na_2O	8,12 % Na_2O
0,1392 -	0,0268 - -	8,39 - -		
0,56 -	0,0192 - Co	4,80 - CoO	4,88 % CoO	4,91 - CoO
0,1392 -	0,005 - -	4,96 - -		

Wasser aus der Differenz 22,85 % H_2O 22,65 - H_2O.

Es ergiebt sich hieraus das Molekularverhältnis:

$$\begin{aligned} & CoO : Na_2O : MoO_3 : H_2O \\ = & \frac{4,88}{75,18} : \frac{8,24}{62} : \frac{64,03}{144} : \frac{22,85}{18} \\ = & 0,065 : 0,133 : 0,445 : 1,269 \\ = & 1 : 2,04 : 6,85 : 19,53 \\ = & 1 : 2 : 7 : 20 \end{aligned}$$

Aus der weiter über Schwefelsäure eingeengten Mutterlauge bildet sich nun nicht weiter Parasalz, sondern es fallen weisse, bis schwach rosa gefärbte, aus feinen Nadeln bestehende Massen aus, die nur Spuren von Kobalt enthalten und hauptsächlich aus Natriumoxyd und Molybdänsäure bestehen.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu folgenden Ergebnissen:

Angew. Sub.	Gefunden	oder in %
0,365 g	0,580 g MoO_3	60,02 % MoO_3
0,365 -	0,0063 - Co	1,05 - CoO
0,365 -	0,0437 - Na_2S_4	8,65 - Na_2O
Wasser aus der Differenz		31,28 - H_2O

Sieht man von dem geringen Kobaltgehalt ab, so ergiebt sich für Na_2O und MoO_3 das Molekularverhältnis:

$$Na_2O : MoO_3 = \frac{8,65}{62} : \frac{60,02}{144}$$
$$= 0,14 : 0,417 = 1 : 3$$

d. h. es hatte sich fast reines Natriumtrimolybdat gebildet.

Auch das Verhalten des Körpers ist dem des reinen Natriumtrimolybdates analog. Vor allem zeigt er das von Svanoerg und Struve[1]) beobachtete charakteristische Verhalten, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem jedoch ungemein leicht löslich zu sein. (Vergl. S. 19.)

Aus den beschriebenen Versuchen geht hervor, dass sich Kobaltdimolybdat nicht glatt aus Natriumdimolybdat und Kobaltsalzen durch doppelte Umsetzung erhalten lässt. Lässt man die Komponenten in der Hitze auf einander einwirken, so entsteht entweder nur normales Salz, oder neben diesem Kobaltnatriumparamolybdat und Natriumtrimolybdat, arbeitet man in der Kälte, so bildet sich zunächst gleichfalls normales Salz, daneben aber entsteht das gesuchte Dimolybdat.

Einmal zeigen also diese Versuche, dass, ebenso wie bei den Alkalimolybdaten, normales und zweifach saures Kobaltmolybdat existiert, sodann aber erhellt noch aus ihnen, dass das Natriumdimolybdat in wässriger Lösung einen Zerfall erleiden muss, ein Punkt, auf den später, am Schluss dieses Abschnittes, noch zurückgekommen werden soll.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1848, 257 u. f.

c. Versuche, Kobalttetramolybdat herzustellen.

Es ist bereits oben (S. 8) mitgeteilt worden, dass Ullik durch Kochen von Metallcarbonaten mit Molybdänsäure Lösungen erhalten hat, in welchen das Verhältnis von Basis zu Molybdänsäure = 1 : 4 ist, in denen also anscheinend Tetramolybdate vorhanden sind, dass aber beim Verdunsten dieser Lösungen Trimolybdate entstehen.[1])

Auf diesem Wege erhielt Ullik u. a. auch ein rosenrotes, feine Nädelchen bildendes Kobalttrimolybdat $CoO, 3MoO_3 + 10H_2O$, welches mit allen anderen Trimolybdaten die bereits oben beim Natriumsalz erwähnte schwere Löslichkeit in kaltem und ungemein leichte Löslichkeit in heissem Waaser teilt.

Da ein krystallisiertes Kobalttetramolybdat noch nicht bekannt ist, so musste es von Interesse erscheinen, dessen Darstellung auf anderem Wege zu versuchen.

Bei der Untersuchung der Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumtetramolybdat und Kobaltchlorid[2]) ergab sich, dass sich, ebenso wie bei

[1]) Nur bei schnellem Verdunsten einzelner Tropfen der Lösung bilden sich amorphe Massen, die Tetramolybdate sind.

[2]) Das benutzte Natriumtetramolybdat ($Na_2O, 4MoO_3$) wurde, nach Ulliks Angaben, in der Weise dargestellt, dass eine konzentrierte, wässrige Lösung von Natriumcarbonat bis zur völligen Sättigung mit Molybdänsäure gekocht wurde.

Durch Analyse wurde dann jedesmal festgestellt, ob in der Lösung das Verhältnis von Na_2O zu $MoO_3 = 1 : 4$ war. Nach Ulliks Angaben lässt sich die so bereitete, durch partielle Reduktion meist schwach grün oder blau gefärbte Lösung in verschlossenen Gefässen unverändert aufbewahren. Nach eigenen Erfahrungen tritt jedoch stets nach einiger Zeit eine feine Trübung ein, die sich mehr und mehr verstärkt, bis sich schliesslich eine dicke, weisse Masse von Natriumtrimolybdat ausgeschieden hat. Erwärmt man die Lösung mit dem Niederschlage, was am besten durch Einleiten von Wasserdampf geschieht, so erhält man wieder eine klare Lösung.

den oben beschriebenen Versuchen, eine zunächst klare rosafarbene Lösung bildet. Aus dieser scheiden sich bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure flockige, verfilzte Massen aus, die eine schwach rosa Färbung haben und unter dem Mikroskop sich als ein Aggregat weisser und rötlicher Nadeln und rotgelber Krystalle erweisen.

Bei zunehmender Konzentration wächst die Menge der letzteren, bis schliesslich durchweg homogene. gut ausgebildete, 1—2 mm grosse Krystalle von gelbroter Farbe ausgeschieden werden[1]), während die Mutterlauge zuletzt wieder zu nadelförmigen Aggregaten erstarrt.

Auch in der Wärme verläuft bei verdünnten Lösungen die Reaktion ebenso. Wählt man jedoch stärkere Konzentration, so fällt sofort beim Erwärmen pfirsichrotes Kobalttrimolybdat aus, das aus mikroskopischen Nädelchen besteht, wahrend in der Mutterlauge sich wieder die verfilzten weissen, nicht homogenen Massen bilden.

Die bei beiden Versuchen erhaltenen nicht homogenen, nadelförmigen Massen sind offenbar Gemenge der Trimolybdate des Natriums und des Kobalts; sie zeigen vor allem die schon erwähnte (S. 19) charakteristische schwere Löslichkeit in kaltem und ungemein leichte Löslichkeit in heissem Wasser. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass bei der Umsetzung von Natriumtetramolybdat mit Kobaltchlorid in erster Linie sich Trimolybdate beider Basen ausscheiden.

Ausserdem bilden sich aber bei der Umsetzung der Komponenten in der Kälte neben dem Trimolybdate noch, wie erwähnt, gelbrote Krystalle.

---

[1]) Analyse s. S. 21.

Deren Analyse führte zu folgendem Ergebnis:

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,247 g	0,1698 g MoO_3	68,74 % MoO_3	68,55 % MoO_3
0,39 -	0,2665 - -	68,35 - -	
0,247 g	0,011 g Co	5,67 % CoO	5,80 - CoO
0,39 -	0,018 - -	5,92 - -	
0,247 g	0,0373 g Na_2SO_4	6,84 % Na_2O	6,99 - Na_2O
0,39 -	0,0637 - -	7,14 - -	

Wasser aus der Differenz 18,66 % H_2O.

Es ergiebt sich hieraus das Molekularverhältnis:

	CoO	:	Na_2O	:	MoO_3	:	H_2O
	$\frac{5,80}{75,18}$		$\frac{6,99}{62}$		$\frac{68,55}{144}$		$\frac{18,66}{18}$
=	0,078	:	0,113	:	0,476	:	1,037
=	1	:	1,47	:	6,18	:	13,47
=	2	:	2,94	:	12,36	:	26,97

Diese Molekularwerte können auf den ersten Blick sowohl auf die Form $2CoO, 3Na_2O, 12MoO_3 + 27H_2O$ als auch auf diejenige $4CoO, 6Na_2O, 25MoO_3 + 54H_2O$ gedeutet werden.

Für beide Formeln mögen hier die Berechnungen folgen:

Gefunden:		Berechnet für: $4CoO, 6Na_2O, 25MoO_3, 54H_2O$	Berechnet für: $2CoO, 3Na_2O, 12MoO_3, 27H_2O$
MoO_3	68,55 %	68,64 %	67,77 %
CoO	5.80 -	5,71 -	5,87 -
Na_2O	6,99 -	7,09 -	7,26 -
H_2O	18,66 -	18,56 -	19,10 -

Hieraus ist ersichtlich, dass mit grösserer Wahrscheinlichkeit dem Salz die Zusammensetzung 10 : 25 als

die 5 : 12 zukommt. Vor allem stimmen die Werte für Molybdänsäure für erstere Formel. Da nun dieser Körper mittelst der oben mitgeteilten analytischen Methode sich mit so grosser Schärfe bestimmen lässt, dass eine Differenz von beinahe 1 % für Molybdänsäure, wie sie sich bei der ersten Formel ergeben würde, ausgeschlossen erscheinen muss, kann man unmöglich dem Körper die Zusammensetzung eines Paramolybdates mit dem Verhältnis $5R_2O$: $12MoO_3$ zuschreiben.

Berechnet man in der anderen Formel das Verhältnis von Basis zu Säure, so ergiebt sich dasselbe = 10 : 25, d. h. 1 : 2,5, d. h. es liegen hier Mischkrystalle von bisher nicht beobachteten $2^1{}_2$fach sauren Molybdaten vor.

Die Möglichkeit, dass dies der Fall ist, man es hier also mit $2(2CoO,5MoO_3) + 3(2Na_2O,5MoO_3)$ zu thun hat, erscheint nicht ausgeschlossen. Es sei daran erinnert, dass Gibbs[1]) das entsprechende Natriumsalz der Wolframsäure $4Na_2O,10WoO_3 + 23H_2O$ ($Na_2O : WoO_3 = 1 : 2,5$), welches sich scharf von dem Natriumparawolframat $5Na_2O$, $12WoO_3$ ($Na_2O : WoO_3 = 1 : 2,4$) unterscheidet, erhalten und auch ein Kaliumsalz $4K_2O,10WoO_3,9H_2O$ und ebenso ein analog zusammengesetztes Zinksalz beschrieben hat. Die Annahme, dass auch die entsprechende Sättigungsstufe bei der Molybdänsäure existiert, kann also nichts Befremdendes haben, und das um so mehr, da im weiteren Verlauf der Arbeit darauf hinzuweisen sein wird, dass sich dieselbe auch bei anderen Umsetzungen bildet.

Jedenfalls liegen bei der Umsetzung des Tetramolybdates die Verhältnisse denen ähnlich, welche bei der Umsetzung des Dimolybdates eintreten. In beiden Fällen entstehen u. A. andere Sättigungsstufen der Kobalt-

---

[1]) Proc. of the American Academy of Arts and Sciences XV. V.

verbindungen, als solche in den Ausgangsprodukten vorhanden waren. Dies wird am Schlusse des Abschnittes im Zusammenhang erörtert werden.

Aehnliche Erscheinungen treten bei der nunmehr zu besprechenden

d) Umsetzung des Natriumparamolybdates ($3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$)[1] mit Kobaltchlorid

zu Tage.

Es sei hier vorausgeschickt, dass es nicht gelingt, auf diesem Wege ein Kobaltparamolybdat $3CoO,7MoO_3$ darzustellen.

Bevor jedoch eingehend über die Ergebnisse dieser Versuche und derjenigen des folgenden Abschnittes berichtet wird, sei darauf hingewiesen, dass es bereits erkannt worden ist, dass diejenigen Molybdate und Wolframate, welche das Verhältnis von Basis zu Säure = 3 : 7 oder 5 : 12 zeigen, die Parasalze, sich in wässriger Lösung grossenteils eigenartig verhalten.

Bei der Untersuchung der zuerst in dieser Richtung erforschten Wolframate hatte Laurent[2] bereits erkannt, dass das Ammoniumparawolframat $5(NH_4)_2O,12WoO_3$ bei anhaltendem Kochen, unter Ammoniakabgabe, in das Meta-(Tetra-)salz $(NH_4)_2O,4WoO_3$ übergeht. Nach Marignac[3] erleidet das Natriumsalz der Wolframsäure

[1] Das zu diesen und den entsprechenden Versuchen gebrauchte Salz wurde nach Ulliks Angaben durch freiwillige Verdunstung einer mit der entsprechenden Menge Molybdänsäure behandelten Lösung von Natriumcarbonat dargestellt. Auf diesem Wege erhält man die Verbindung leicht in grossen, wasserhellen Krystallen.

[2] Ann. Chim. Phys. [3] 17,417.

[3] Ann. Chim. Phys. [3] 69,5.

ebenfalls eine Umlagerung in Metawolframat, und er schliesst aus den eigentümlichen Lösungserscheinungen des Kaliumparawolframates, dass auch bei diesem unter denselben Bedingungen eine entsprechende Zersetzung eintritt.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Sättigungsstufen der Molybdänsäure, nur mit dem Unterschiede, dass hier in erster Linie nicht Tetra-, sondern Trisalze gebildet werden.

Beim Kaliumparamolybdat ist diese Unbeständigkeit ohne weiteres wahrnehmbar: Die Neigung desselben, sich in Trimolybdat umzulagern, ist eine so grosse, dass sich bereits, wie Delafontaine[1]) beobachtete, beim Lösen in Wasser das weisse Kaliumtrimolybdat ausscheidet und dass eine glatte Zersetzung eintritt im Sinne der Gleichung $3K_2O,7MoO_3 = 2(K_2O, 3MoO_3) + K_2O, MoO_3$.

Beim Ammoniumsalz tritt, wie von Berlin[2]) gefunden und von Westphal[3]) bestätigt wurde, beim Stehenlassen wässriger Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur diese Umwandlung allmählich ein, während bei anhaltendem Sieden des Salzes unter Fortgehen von NH_3 nach Westphals Angaben ganz ebenso wie beim Wolframat Tetramolybdat gebildet wird.

Beim Natriumsalz sind dagegen analoge Erscheinungen bisher nicht beobachtet worden. Es lässt sich unzersetzt umkrystallisieren, scheint also die beständigste der hierher gehörenden Verbindungen zu sein.

Das Natriumparamolybdat $3Na_2O, 7MO_3, 22H_2O$ musste daher a priori besonders geeignet erscheinen, durch

---

[1]) l. c.

[2]) Journ. prakt. Chem. 49. 445.

[3]) Inaug. Diss., Berlin 1895.

doppelte Umsetzung ein bisher nicht dargestelltes Kobaltparamolybdat zu ergeben.

Schon Vorversuche liessen jedoch erkennen, dass es auch hier, ähnlich wie bei den vorher beschriebenen Versuchen, nicht gleichgültig ist, ob man die durch Mischen von 1 Mol. Natriumparamolybdat mit 3 Mol. Kobaltchlorid erhaltene klare Lösung langsam in der Kälte über Schwefelsäure verdunsten lässt, oder ob man dieselbe zum Sieden erhitzt.

In letzterem Falle scheidet sich, wie vorweg bemerkt sein möge, zunächst wieder das violette normale Salz aus, in ersterem Falle erhält man nach ziemlicher Konzentration der klar bleibenden, rot gefärbten Lösung blassrote, krystallinische Krusten, die aus mikroskopisch kleinen, prismatisch geformten Nadeln bestehen. Dieselben geben mit vielem Wasser in der Kälte eine klare, sich beim Erhitzen nicht wieder trübende Lösung.

Ihre Analyse führte zu folgenden Werten:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $3CoO, 3Na_2O, 14MoO_3, 50H_2O$
0,744 g	0,488 g MoO_3	60,22 % MoO_3	60,41 % MoO_3	60,58 % MoO_3
0,709 -	0,4296 - -	60,66 - -		
0,744 -	0,039 - Co	6,66 - CoO	6,73 % CoO	6,76 % CoO
0,709 -	0,038 - -	6,80 - -		
0,744 -	0,1086 - Na_2SO_4	6,38 - Na_2O	6,23 % Na_2O	5,59 % Na_2O
0,709 -	0,0989 - -	6,09 - -		

Wasser aus der Differenz 26,63 %, 27,07 % H_2O.

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

	CoO	:	Na_2O	:	MoO_3	:	H_2O
	6,73		6,23		60,41		26,63
=	75,18		52		144		18
=	0,09	:	0,1	:	0,42	:	1,48
=	1	:	1,11	:	4.67	:	16,44
=	3	:	3,33	:	13,98	:	49,32
=	3	:	3	:	14	:	50
		3		:	7	:	25

Der Körper muss also, obgleich der Natriumgehalt etwas zu hoch gefunden wurde, als Natriumkobaltparamolybdat angesprochen werden.

Lässt man die Mutterlauge weiter über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich in derselben dunkelrote, bis 1 cm grosse, aus prismatischen Aggregaten bestehende Krystalle, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich beim Kochen mit demselben aber unter Abscheidung des normalen blauvioletten Salzes zersetzen, somit also ein gänzlich anderes Verhalten als die im ersten Anschusse erhaltenen Krystalle zeigen.

Die Analysen ergaben die folgenden Werte:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für Na_2O, 2 CoO, 6 MoO_3, 18 H_2O.
0,8337 g	0,516 g MoO_3	61,19 % MoO_3	61,45 % MoO_3	61,71 % MoO_3
1,0179 -	0,628 - -	61,70 - -		
0,8337 g	0,0722 g Co	11,00 - CoO	10,79 % CoO	10,71 % CoO
1,0179 -	0,0848 - -	10,59 - -		
0,8337 g	0,0834 g Na_2SO_4	4,36 - Na_2O	4.24 % Na_2O	4,44 % Na_2O
1,0179 -	0,0961 - -	4,12 - -		
Wasser aus der Differenz			23,51 % H_2O	23,14 % H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

	Na_2O	:	CoO	:	MoO_3	:	H_2O
	$\frac{4,24}{62}$		$\frac{10,79}{75,18}$		$\frac{61,45}{144}$		$\frac{23,52}{18}$
=	0,0684	:	0,144	:	0,4267	:	1,3061
=	1	:	2,1	:	6,33	:	19,09
=	1	:	2	:	6	:	18

Bei anhaltendem Erwärmen auf 100^0 verlieren 1,0179 g Sbst. 0,164 g H_2O d. i. $16,11\%$. Ein Teil des Wassers (5—6 Mol.) ist also fester gebunden. Man kann den erhaltenen Körper als eine Mischung von Natriumdimolybdat und Kobaltdimolybdat $Na_2O, 2\,MoO_3 + 2\,(CoO, 2\,MoO_3)$ ansehen. Es wird aber später noch gezeigt werden, dass auch eine andere Anschauung über die Natur desselben nicht ausgeschlossen ist.

In dieser Verbindung, die beim Liegen an der Luft nach verhältnismässig kurzer Zeit verwittert, verhält sich die Totalmenge der Basis zur Säure, in Molekülen ausgedrückt, wie $3 : 6 = 1 : 2$, während in dem Ausgangsprodukt $Na_2O : MoO_3 = 3 : 7 = 1 : 2{,}33$ ist, woraus unzweifelhaft hervorgeht, dass sich jedenfalls auch ein Teil des Natriumparamolybdates in der Lösung zersetzt haben und dass ein saureres Salz noch in der Mutterlauge vorhanden sein muss. Dieselbe reagierte in der That stark sauer und enthielt neben Kobalt und Natrium sehr viel Molybdänsäure. Doch gelang es nicht, aus ihr weitere Verbindungen zu isolieren.

Die hier nur aus den Analysen der erhaltenen Umsetzungsprodukte des Natriumparamolybdates zu folgernde Tendenz desselben, sich bei Gegenwart von Metallsalzen

zu zersetzen, ist, wie bereits erwähnt, beim Erhitzen der in der Kälte gemischten Lösungen beider Komponenten ohne weiteres ersichtlich. Es fällt hierbei violett gefärbtes normales Salz aus.[1]) die Abspaltung der Säure geht demnach hier, wo CoO, MoO_3 entsteht, noch weiter als bei der in der Kälte vorgenommenen Umsetzung, wo aus $3Na_2O$, $7MoO_3$ die Verbindung Na_2O, 2CoO, $6MoO_3 + 18H_2O$ entsteht.

Hier gelang es jedoch aus der nach Filtration des blauen normalen Salzes verbleibenden, rosa gefärbten Mutterlauge das Produkt zu isolieren, welches seiner Natur

[1]) Die Analyse des Salzes ergab:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für Na_2O, 9CoO, 12 MoO_3, 14 H_2O
0,2513 g	0,16 g MoO_3	63,67 % MoO_3	63,43 % MoO_3	63,32 % MoO_3
0,42 -	0,2654 - -	63,20 - -		
0,2513 g	0,047 - Co	24,73 - CoO	24,67 % CoO	24,71 % CoO
0,42 -	0,0813 - -	24,60 - -		
0,2513 -	0,0128 - Na_2SO_4	2,35 - Na_2O	2,32 % Na_2O	2,27 % Na_2O
0,42 -	0,0223 - -	2,30 - -		
	Wasser aus der Differenz		9,58 % H_2O	9,70 % H_2O

Es ergiebt sich aus den gefundenen Prozentzahlen das Molekularverhältnis

$$\frac{Na_2O}{62} : \frac{CoO}{75{,}18} : \frac{MoO_3}{144} : \frac{H_2O}{18}$$

$$= \frac{2{,}32}{62} : \frac{24{,}67}{75{,}18} : \frac{63{,}43}{144} : \frac{9{,}58}{18}$$

$$= 0{,}0374 : 0{,}3292 : 0{,}4401 : 5{,}3339$$

$$= 1 : 8{,}8 : 11{,}8 : 14{,}27$$

Bei scharfer Vergrösserung lässt sich jedoch erkennen, dass das Produkt nicht homogen ist. Es dürfte als ein Gemenge von Na_2O, 3 MoO_3 und CoO, MoO_3 anzusehen sein.

nach saurer sein musste als das Natriumparamolybdat. Es schieden sich nämlich aus der weiter über Schwefelsäure eingeengten Mutterlauge gelbrote, krystallinische Massen aus, die vollständig den bei der Umsetzung mit Tetramolybdat erhaltenen (s. S. 22) glichen und auch, wie die Analyse zeigte, bis auf den Wassergehalt mit demselben übereinstimmten, d. h. auf 4 Mol. Na_2O, 6 Mol. CoO und 22 Mol. MoO_3 enthalten, also (vergl. die Ausführungen S. 22) statt das Verhältnis von Basis zu Säure = 1 : 2,33 in dem angewendeten Paramolybdat dasjenige = 1 : 2,5 zeigten.

Die Analyse ergab nämlich:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $4Na_2O, 6CoO, 25MoO_3, 68H_2O$
0,4542 g	0,2991 g MoO_3	65,85 % MoO_3	65,67 % MoO_3	65,19 % MoO_3
0,51 -	0,334 - -	65,50 - -		
0,4542 -	0,0283 - Co	8,00 - CoO	8,10 % CoO	8,13 - CoO
0,51 -	0,033 - -	8,21 - -		
0,4542 -	0,046 - Na_2SO_4	4,42 - Na_2O	4,51 % Na_2O	4,49 - Na_2O
0,51 -	0,0536 - -	4,60 - -		
	Wasser aus der Differenz		21,71 % H_2O	22,19 - H_2O.

Molekularverhältnis:

Na_2O	:	CoO	:	MoO_3	:	H_2O
$= \frac{4,51}{62}$		$\frac{8,10}{75,18}$		$\frac{65,67}{144}$		$\frac{22,71}{18}$
= 0,0728	:	0,1084	:	0,456	:	1,25
= 1	:	1,49	:	6,25	:	17,1
= 4	:	5,96	:	25	:	68,4
= 4	:	6	:	25	:	68.

Versucht man also durch Umsetzen von Natriumparamolybdat mit Kobaltchlorid zu einem Kobaltparamolybdat zu gelangen, so treten folgende Erscheinungen ein:

Bei der Einwirkung beider Körper in der Kälte auf einander entsteht neben Natriumkobaltparamolybdat ein weniger saures Salz $Na_2O, 2CoO, 6MoO_3$ (Dimolybdat), und das in der Lösung verbleibende saure Salz ist nicht zu isolieren. Arbeitet man in der Wärme, so erhält man überhaupt kein Parasalz, sondern als weniger saures Salz Monomolybdat und aus der Mutterlauge als saureres Produkt ein $2^1/_2$ fach saures Natriumkobaltmolybdat.

Bei keinem der bisher geschilderten Versuche ist es somit gelungen, ein reines Kobaltparamolybdat zu erhalten.

Es erschien daher nicht ohne Interesse auch

e. das Verhalten von Ammoniumparamolybdat $3(NH_4)_2O, 7MoO_3, 4H_2O$ gegen Kobaltchlorid

einer Untersuchung zu unterziehen um festzustellen, ob vielleicht bei der Umsetzung mit diesem Körper andere Kobaltverbindungen erhalten werden können, was nicht ausgeschlossen erscheinen müsste, wenn man sich der schwächer basischen Natur des Ammoniumoxyds erinnert.

α. Einwirkung beider Körper in der Kälte auf einander.

Mischt man die kalten Lösungen beider Salze, so erhält man eine klare, sich beim Einengen über Schwefelsäure gleichfalls nicht trübende, rot bis rotbraun gefärbte Lösung, aus welcher sich verschiedene krystallisierte Produkte abscheiden. Bei Anwendung konzentrierter Lösungen bilden sich dabei zunächst, wie schon mit blossem Auge sichtbar, Gemenge von gelbroten und braunroten Krystallen,

während durch fraktionierte Krystallisation verdünnter Lösungen verschieden gefärbte, aber in sich homogene, Anschüsse erhalten werden.

Der Uebersicht halber sind die Ergebnisse der gemachten Versuche in umstehender Tabelle zusammengestellt worden.

Versuchsbedingungen	Farbe u. Beschaffenh. der erhaltenen homogen. Produkte	Zusammen-
16,55 g Kobaltchlorid in wässriger Lösung wurden mit der in Wasser gelösten äquivalenten Menge Ammoniumparamolybdates kalt gemengt und die auf ca. 1000 cbcm verdünnte Lösung der Krystallisation über Schwefelsäure überlassen.	a. Braunrote, derbe prismatische Krsytalle.	0,27 g enthielten 0,63 - „ 0,27 - „ 0,63 - „ 0,487 - „ 0,526- „
	b. Dunkelrotes krystallinisches Salz, im Aeusseren dem vorigen fast gleich.	0,4825 g enthielten 0,432 - „ 0,4825 - „ 0,432 - „ 0,3498 - „ 0,521 - „
Gleiche Versuchsbedingungen. Die Lösung statt auf 1000 cbcm, nur auf 200 cbcm verdünnt.	c. Kleine, derbe, braunrote, prismatische Krystalle.	0,992 g enthielten 0,9004 - „ 0,454 - „ 0,875 - „ 0,992 - „ 0,9004 - „
15 g Kobaltchlorid in 50 cbcm Wasser gelöst mit dem in 35 cbcm gelösten $^1/_4$ der äquivalenten Menge Ammoniumparamolybdat kalt gemischt (also 4facher Ueberschuss von $CoCl_2$).	d. Helleres, mehr rötlich gefärbtes, krystallinisches Salz.	0,355 g enthielten 0,198 - „ 0,355 - „ 0,198 - „ 0,3245 - „ 0,2358 - „
14facher Ueberschuss von Kobaltchlorid. Sonst gleiche Versuchsbedingungen.	e. Krystallinisches, rosa gefärbtes Salz.	1,0143 g enthielten 1,0143 - „ 0,5013 - „

setzung derselben	Zusammensetzung in %	Im Mittel.
0,204 g MoO_3	75,56 % MoO_3	75,69 % MoO_3
0,4576 - -	75,82 - -	
0,021 - Co	9,87 - CoO	9,82 - CoO
0,0485 - -	9,78 - -	
0,0838 - Pt	4,98 - $(NH_4)_2O$	4,90 - $(NH_4)_2O$
0,0953 - -	4,83 - -	
	Wasser aus der Differenz	9,58 - H_2O
0,314 g MoO_3	66,30 % MoO_3	66,50 % MoO_3
0,2881 - -	66,70 - —	
0,0296 - Co	7,75 - CoO	7,67 - CoO
0,027 - -	7,54 - -	
0,066 - Pt	5,04 - $(NH_4)_2O$	5,17 - $(NH_4)_2O$
0,1035 - -	5,30 - -	
	Wasser aus der Differenz	20,66 - H_2O
0,7077 g MoO_3	71,34 % MoO_3	71,49 % MoO_3
0,644 - -	71,63 - -	
0,0742 - Pt	4,33 - $(NH_4)_2O$	4,27 - $(NH_4)_2O$
0,135 - -	4,21 - -	
0,0688 - Co	9,56 - CoO	9,50 - CoO
0,0645 - -	9,45 - -	
	Wasser aus der Differenz	14,74 - H_2O
0,1994 g MoO_3	56,17 % MoO_3	56,25 % MoO_3
0,1115 - -	56,33 - -	
0,02297 - Co	8,21 - CoO	8,06 - CoO
0,0967 - -	7,87 - -	
0,0409 - Pt	3,36 - $(NH_4)_2O$	3,39 - $(NH_4)_2O$
0,0302 - -	3,42 - -	
	Wasser aus der Differenz	32,32 - H_2O
0,635 g MoO_3		62,60 % MoO_3
0,093 - Co		11,66 - CoO
0,0188 - Pt		1,64 - $(NH_4)_2O$
	Wasser aus der Differenz	24,20 - H_2O

Berechnet man aus den gefundenen Werten die Molekularverhältnisse, so gelangt man zu dem folgenden Ergebnis:

Bezeichn. des Präparates in obiger Tabelle	Molekularwerte. $(NH_4)_2O$: CoO : MoO_3 : H_2O				Totalsumme d. Basis	Totalsumme z. Säure.
	4,90	9,82	75,69	9,58	0,2254	0,5250
a.	52	75,18	144	18		
	0,0942	0,1312	0,5250	0,5311	1	2,33
	5,17	7,67	66,50	20,66	0,2014	0,464
b.	52	75,18	144	18		
	0,0989	0,1025	0,464	1,1467	1	2,29
	4,27	9,50	71,49	14,74	0,209	0,496
c.	52	75,18	144	18		
	0,082	0,127	0,496	0,818	1	2,37
	3,39	8,04	56,25	32,32	0,1727	0,3906
d.	52	75,18	144	18		
	0,0652	0,1045	0,3906	1,795	1	2,26
	1,64	11,66	62,60	24,20	0,1865	0,4347
e.	52	75,18	144	18		
	0,0315	0,155	0,4347	1,344	1	2,35
					5	11,80
					Im Mittel	
					1	2,36

Berücksichtigt man, dass in dem angewandten Salze das Verhältnis von $(NH_4)_2O : MoO_3 = 1 : 2{,}33$ für $3(NH_4)_2O, 7MO_3$ berechnet, oder $1 : 2{,}4$ für $5(NH_4)_2O, 12MO_3$ berechnet, vorhanden ist, so erscheint es wohl nur zulässig, die erhaltenen Analysenresultate in dem Sinne zu deuten, dass in den erhaltenen Verbindungen Molybdate von der im Ausgangsprodukte vorhandenen Sättigungsstufe, also Paramolybdate, vorliegen, und es bleibt nunmehr das Verhältnis zwischen CoO und $(NH_4)_2O$ in diesen Körpern zu erörtern.

Es ist nun $\frac{(NH_4)_2O}{CoO}$

$$\text{in a} = \frac{0{,}0942}{0{,}1312} = \frac{1}{1{,}4} = \frac{5}{7}$$

$$\text{in b} = \frac{0.0989}{0{,}1025} = \frac{1}{1{,}03} = \frac{1}{1}$$

$$\text{in c} = \frac{0.082}{0{,}127} = \frac{1}{1{,}55} = \frac{2}{3}$$

$$\text{in d} \quad \frac{0.0652}{0{,}1075} \quad \frac{1}{1{,}65} \quad \frac{3}{5}$$

$$\text{in e} = \frac{0{,}0315}{0{,}1555} = \frac{1}{4{,}94} = \frac{1}{5}$$

Aus verdünnten Lösungen in äquivalenter Menge scheidet sich demnach zunächst eine kobaltreichere (a), sodann eine kobaltärmere (b) Verbindung aus. Arbeitet man mit denselben Mengen in konzentrierterer Lösung, so erhält man sofort eine kobaltreichere Verbindung (c). Bei einem vierfachen Ueberschuss von Kobaltchlorid (d) wird eine noch reichere Kobaltverbindung erhalten und die kobaltreichste bei dem vierzehnfachen Ueberschuss von Kobaltchlorid (e).

Einfache Verhältnisse weisen b und e auf, in denen $(NH_4)_2O$ und CoO im Verhältnis 1 : 1 resp. 1 : 5 stehen, während a, c und d komplizierter zusammengesetzt erscheinen.

Die Zusammensetzung der sämtlichen Körper lässt sich also in folgender Weise ausdrücken:

Es ist

b = $3(NH_4)_2O,7MoO_3 + 3CoO,7MoO_3 + X\,aq$
oder $5(NH_4)_2O,12MoO_3 + 5CoO,12MoO_3 + X$ aq.

e = $3(NH_4)_2O,7MoO_3 + 5[3CoO,7MoO_3] + X\,aq$
oder $5(NH_4)_2O,12MoO_3 + 5[5CoO,12MoO_3] + X$ aq.

a = $5[(3NH_4)_2O,7MoO_3] + 7[3CoO,7MoO_3] + X\,aq$
oder $5[5(NH_4)_2O,12MoO_3] + 7[5CoO,12MoO_3] + X$ qa.

c = $2[(3NH_4)_2O,7MoO_3] + 3[3CoO,7MoO_3] + X\,aq$
oder $2[5(NH_4)_2O,12MoO_3] + 3[5CoO,12MoO_3] + X$ aq.

d = $3[3(NH_4)_2O,7MoO_3] + 5[3CoO,7MoO_3] + X\,aq$
oder $3[5(NH_4)_3O,12MoO_3] + 5[5CoO,12MoO_3] + X$ aq.

Die erhaltenen Resultate lassen sich jedenfalls nur so deuten, dass bei der Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit Kobaltchlorid Mischkrystalle des Ausgangsproduktes mit dem bisher selbst nicht isolierten oder isolierbaren Kobaltparamolybdat entstehen, Verhältnisse, die vollständig denen gleichen, welche Westphal[1]) beobachtete, als er Ammoniumparamolybdat in der Kälte mit Kalium-, Magnesium-, Calcium-Strontium und Bariumchlorid umsetzte.

β. In der Wärme.

Mischt man äquivalente Mengen von Kobaltchlorid und Ammoniumparamolybdat, so bleibt die Lösung, wie erwähnt, klar, lässt aber beim Kochen sofort, ebenso wie bei dem entsprechenden Versuche mit dem Natrium-

[1]) Inaug. Diss. Berlin 1895 S. 43.

salz, normales Kobaltmolybdat[1]) ausfallen. Die rot gefärbte Mutterlauge lässt sich, ohne dass weitere Abscheidung des normalen Salzes stattfindet, auf dem Wasserbade ziemlich stark, d. h. um etwa $^1/_4$ des Volums konzentrieren und ergiebt, bei weiterem Einengen über Schwefelsäure, zunächst Krusten von roten, derben Krystallmassen, deren Zusammensetzung wieder derjenigen eines $2^1{}_2$fach sauren Molybdates, also vollständig derjenigen des beim Natriumsalze unter gleichen Bedingungen entstehenden Körpers entspricht.

[1]) Dasselbe ist durch Ammoniummolybdat verunreinigt, denn die Analysen führen zu folgenden Werten:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $2(NH_4)_2O$, $19CoO$, $21MoO_3$, $17H_2O$
0,7339 g	0,4579 g MoO_3	61,89 % MoO_3	62,04 %	62,23 %
0,591 -	0,3577 - -	62,23 - -	MoO_3	MoO_3
0,7399 -	0,1724 - Co	29,57 - CoO	29,44 %	29,38 % CoO
0,591 -	0,1074 - -	29,31 - -	CoO	
0,4496 -	0,0349 - Pt	2,07 - $(NH_4)_2O$	2,11 %	2,14 %
0,324 -	0,0261 - -	2,15 - -	$(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O$
	Wasser aus der Differenz		6,25 % H_2O	1,25 % H_2O

und zu dem Molekularverhältnis:

$$(NH_4)_2O : CoO : MoO_3 : H_2O$$

$$= \frac{2,11}{52} : \frac{29,44}{75,18} : \frac{62,04}{144} : \frac{6,39}{18}$$

$$= 0,0406 : 0,3916 : 0,431 : 0,355$$

$$= 1 : 9,65 : 10,62 : 8,74$$

$$= 2 : 19 : 21 : 17$$

$$= 2[(NH_4)_2O, MoO_3] + 19[CoO, MoO_3]$$

Die Analyse ergab nämlich die folgenden Werte.

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
1,3282 g	0,959 g MoO_3	72,17 % MoO_3	72,12 % MoO_3
1,0292 -	0,7417 - -	72,07 - -	
0,769 -	0,5547 - -	72,13 - -	
1,3282 g	0,058 g Co	5,54 % CoO	5,48 % CoO
1,0292 -	0,0455 - -	5,42 - -	
1,2286 g	0,315 g Pt	6,84 % $(NH_4)_2O$	6,85 % $(NH_4)_2O$
0,831 -	0,2171 - -	6,93 - -	
	Wasser aus der Differenz	15,55 % H_2O	

und das Molekularverhältnis:

$$= \frac{CoO}{75{,}18} : \frac{(NH_4)_2O}{52} : \frac{MoO_3}{144} : \frac{H_2O}{18}$$

$$= 0{,}0732 : 0{,}1319 : 0{,}5007 : 0{,}8633$$

$$= 1 : 1{,}8 : 6{,}841 : 11{,}793$$

somit das Verhältnis von Basis zu Säure

$$= 2{,}8 : 6{,}841 = 1 : 2{,}44.$$

Daraus würde hervorgehen, dass hier eine Mischung von $5[2CoO, 5MoO_3]$ mit $9[2(NH_4)_2O, 5MoO_3]$ vorliegt.

Berechnet für	in %	Gefunden
10 CoO	5,41 %	5,48 %
18 $(NH_4)_2O$	6,74 -	6,85 -
70 MoO_3	72,12 -	72,12 -
118 H_2O	15,28 -	15,41 -

Ein weiterer aus rot gefärbten Krystallen bestehender Anschuss ist ebenfalls ein $2^1/_2$fach saures Salz, denn die Analyse ergiebt:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $2CoO, 4(NH_4)_2O. 15MoO_3, 20H_2O$
1,4616 g	1,0491 g MoO_3	74,86 % MoO_3	74,82 % MoO_3	75,06 % MoO_3
0,7195 -	1,5378 - -	74,76 - -		
0,76 -	0,568 - -	74,84 - -		

1,4616 g	0,0662 g Co	5,47 % CoO	}	5,38 % CoO	5,21 % CoO
0,7915 -	0,0342 - -	5,28 - -			
1,0424 g	0,2651 g Pt	6,78 % $(NH_4)_2O$	}	6,81 % $(NH_4)_2O$	7,23 % $(NH_4)_2O$
1,2812 -	0,3124 - -	6,84 - -			
	Wasser aus der Differenz			12,49 % H_2O	12,51 % H_2O

also das Molekularverhältnis:

	CoO	:	$(NH_4)_2O$	:	MoO_3	:	H_2O
	5,21		7,23		75,06		12,51
=	75,18		52		144		18
=	0,0719	:	0,131	:	0,52	:	0,421
=	1	:	1,8225	:	7,232	:	10,04
=	2	:	4	:	15	:	20

Die in der Kälte vorgenommene Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit Kobaltchlorid führt also lediglich zu Mischkrystallen von Ammonium- und Kobaltparamolybdat, in der Wärme bildet sich, ganz ebenso wie bei der Umsetzung des Natriumsalzes, normales Kobaltmolybdat und sodann $2^1/_2$fach saures Salz. —

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Erfahrungen über Kobaltmolybdate seien, der Uebersicht halber, zunächst noch einmal in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

Seite	No. des Versuchs	Mit $CoCl_2$ umgesetzte Ausgangsmaterialien	Erhaltene Körper					
			Normales Molybdat	Dimolybdat	Kobaltnatriumparamolybdat	Mischkrystalle v. Ammonium- u. Kobaltparamolybdat	$2\frac{1}{2}$ fach saures Molybdat	Trimolybdat.
11	1 a.	Normales Natriummolybdat a. Kälte	$CoO,MoO_3 + H_2O$					
12	1 b.	b. Wärme	$CoO,MoO_3 + H_2O$					
14,15	2 a.	Natriumdimolybdat a. Kälte	$CoO,MoO_3 + XH_2O$	$2CoO,4MoO_3 + 13H_2O$				
14,17	2 b.	b. Wärme	$CoO,MoO_3 + XH_2O$		$CoO,2Na_2O,7MoO_3 + 20H_2O$			

21,20	3 a.	Natriumtetramolybdat a. Kälte				$4CoO,6Na_2O$ $25MoO_3$ $+54H_2O$	$CoO,$ $3MoO_3$
20	3 b.	b. Wärme					
27,25	4 a.	Natriumparamolybdat a. Kälte		$Na_2O,2CoO,$ $6MoO_3$ $+18H_2O$	$3CoO,3Na_2O,$ $14MoO_3,$ $50H_2O$		
28,29	4 b.	b. Wärme	CoO,MO_3 verunreinigt durch $Na_2O,3MoO_3$			$4Na_2O,6CoO,$ $25MoO_3$ $+68H_2O$	
32-34	5 a.	Ammoniumparamolybdat a. Kälte			5 Produkte, verschieden je nach Konzentration der Lösung und Verhältnis von $CoCl_2$ zu $3(NH_4)_2O,$ $7MoO_3$		
37,38	5 b.	b. Wärme	CoO,MO_3 verunreinigt durch $(NH_4)_2O$ MoO_3			1) $5(2CoO,5MoO_3)$ $+9[2(NH_4)_2O,5MoO_3]$ $+118H_2O$	
38						2) $2CoO,5MoO_3$ $+2[2(NH_4)_2O,5MoO_3]$ $+20H_2O$	

Aus den beschriebenen Versuchen dieses Abschnittes lassen sich somit in Bezug auf die auseinandergesetzten Ziele dieser Arbeit (s. S. 7) die nachstehenden Folgerungen ziehen:

1. Es sind auf dem geschilderten Wege darstellbar die folgenden Salze:

Normales Kobaltmolybdat, Kobaltdimolybdate,

$2^1/_2$fach saure Kobaltmolybdate, Kobaltparamolybdate

a) mit Na_2O, b) mit $(NH_4)_2O$, Kobalttrimolybdat.

Von diesen Verbindungen ist bisher bekannt nur das normale Salz und das Trimolybdat, auf einem der beschriebenen Wege jedoch nur eines, das normale Salz, dargestellt worden[1]), während das Trisalz von Ullik nur direkt aus den Komponenten gewonnen wurde.

2. Die Molybdate des Natriums zeigen, bei Gegenwart von Kobaltchlorid, eine ausgesprochene Neigung zur Umlagerung, und zwar bleibt nur das Salz Na_2O, MoO_3 unverändert, während bei den übrigen untersuchten teilweise Zersetzungen eintreten, die sich durch folgende Gleichungen am einfachsten ausdrücken lassen:

Für 2a. $7\ [R_2O,\ 2\ MO_3] = 6\ [R_2O,\ MO_3] + R_2O,\ 8\ MO_3$
„ 2b. $4\ [R_2O,\ 2\ MO_3] = R_2O,\ MO_3 + 3\ R_2O,\ 7\ MO_3$
„ 3a. $4\ [R_2O,\ 4\ MO_3] = R_2O,\ 3\ MO_3 + 2\ R_2O,\ 5\ MO_3$
$-R_2O,\ 8\ MO_3.$

[1]) Nämlich von Coloriano durch Erhitzen von Ammoniumparamolybdat mit Kobaltnitrat. Aus den hier beschriebenen Versuchen geht jedoch hervor, dass die Ansicht Colorianos bei dieser Umsetzung entstehe zunächst ein saures Molybdat, welches Molybdänsäure verliere, irrig ist, dass vielmehr unmittelbar das normale Salz gebildet wird.

Für 4a. 6 [3 R_2O, 7 MO_3] = 17 [R_2O, 2 MO_3] = R_2O, 8 MO_3
„ 4b. u. 5b. 3[R_2O, 7 MO_3] = R_2O, MO_3 + 4 [2 R_2O, 5 MO_3].

Bei diesen Reaktionsgleichungen ist angenommen, dass bei denjenigen Versuchen, bei denen, worauf stets hingewiesen wurde, ein saures, nicht fassbares Produkt in der Mutterlauge zurückblieb, dasselbe aus achtfach molybdänsaurem Natron besteht, welches von Ullik dargestellt wurde und in Wasser ungemein leicht löslich ist.[1])

3. Ausser Salzen, die sich von den bekannten Sättigungsstufen der Molybdänsäure ableiten lassen, sind hier bisher unbekannte $2^1/_2$ fach saure Salze erhalten worden, auf deren Konstitution am Schlusse der Arbeit eingegangen werden wird.

II. Abschnitt.

Nickelverbindungen des Molybdäns.

Berzelius[2]) erwähnt die Existenz eines molybdänsauren Nickeloxyduls als eines hellgrünen, in kochendem Wasser leicht löslichen Pulvers, ohne nähere Angaben über die Herstellungsmethode desselben zu machen.

[1]) Es erscheint aber auch die Annahme statthaft, dass hierbei die von Ullik entdeckte lösliche Molybdänsäure gebildet wird. In diesem Falle stellen sich die Umlagerungen weit einfacher, z. B. wie folgt

R_2O, 2 MoO_3 + R_2O, MoO_3 + MoO_3
3 (R_2O, 4 MoO_3) = R_2O, 3 MoO_3 + 1 R_2O, 5 MoO_3 + 4 MoO_3
3 R_2O, 7 MoO_3 = 3 (R_2O, 2 MoO_3) + MoO_3.

dar.

[2]) Lehrbuch V. Aufl. III, 671.

Nach Richter[1]) fällt Kaliummolybdat aus einer Lösung von Nickelchlorid leicht apfelgrünes, nach Hatchet[2]) weisses Salz, welches in kochendem Wasser etwaslöslich ist.

Schulze[2]) gelang es nicht, durch Zusammenschmelzen von normalem Natriummolybdat mit Nickelchlorid eine einheitliche Verbindung zu erhalten. Es entstand hierbei vielmehr stets ein Gemenge lauchgrüner und chlorhaltiger, citronengelber Krystalle, von denen die ersteren von ihm als molybdänsaures Nickeloxydul bezeichnet werden. Von keiner der genannten Verbindungen ist, dem Anschein nach, die quantitative Zusammensetzung festgestellt worden.

Eine eingehende Prüfung des Verhaltens der verschiedenen sauren Natriummolybdate gegen Nickelchlorid ergab, dass

A. Normales Nickelmolybdat

auf den verschiedensten Wegen erhalten werden kann.

Fügt man zu einer verdünnten, kalten Lösung von normalem Natriummolybdat Nickelchlorid in äquivalenter Menge, so bleibt die Lösung zunächst klar, lässt aber bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure weissgrünes, normales Nickelmolybdat[3]) fallen, um mit zunehmender Konzentration der Mutterlauge, gelbes, wassergrünes normales Salz zu ergeben. Der letztere Körper bildet sich auch sofort, wenn man die in der Kälte gemischten Lösungen beider Salze auf dem siedenden Wasserbade erhitzt.[4]) Ebenso wird der Körper zunächst erhalten, wenn man eine in der oben beschriebenen Weise dargestellte Lösung von Natriumdimolybdat in der

[1]) Gmelin Kraut, III, 572.
[2]) Ann. Pharm. 126.53. 7. B. 1863. 217.
[3]) Tabelle a.
[4]) Tabelle b.

Kälte oder auch in der Wärme, mit der äquivalenten Menge Nickelchlorid umsetzt.[1])

Der Wassergehalt der auf den verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen variiert, wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich ist.

a. $NiO,MoO_3 + 5H_2O$ grün[2]) aus Na_2O,MoO_3 und $NiCl_2$ in der Kälte

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Molekularverhältnis	Berechnet für	Gefunden
0,4204 g	0,1964 g MoO_3	46,29 % MoO_3	0,322 : 1	MoO_3 46,75 %	46,37 %
0,6768 -	0,2918 g MoO_3	46,44 % MoO_3			
0,4204 -	0,0793 g Ni	24,25 % NiO	0,323 : 1	NiO 24,03 %	24,12 -
0,6768 -	0,128 g Ni	24,01 % NiO			
Wasser aus der Differenz			0,1639 : 5	$5H_2O$ 29,22 %	29,51 -

b. $3(NiO,MoO_3) + 2H_2O$ (gelb) aus Na_2O, MoO_3 und $NiCl_2$ in der Wärme

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Molekularverhältnis	Berechnet für	Gefunden
0,1108 g	0,069 g MoO_3	62,27 % MoO_3	0,434 : 3	$3MoO_3$ 62,61 %	62,44 %
0,23 g	0,144 g MoO_3	62,60 % MoO_3			
0,1108 g	0,28 g Ni	32,16 % NiO	0,430 : 3	3NiO 32,17 %	32,14 -
0,23 g	0,0581 g Ni	32,12 % NiO			
Wasser aus der Differenz			0,301 : 2	$2H_2O$ 5,22 %	5,42 -

[1]) Tabelle c.

[2]) Die Analyse der Nickelverbindungen wurde genau in der Weise wie diejenige der Kobaltverbindungen ausgeführt.

c. $NiO.MoO_3 + 2H_2O$ gelb, aus $Na_2O.2MoO_3$ und $NiCl_2$ in der Wärme

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Molekularverhältnis	Berechnet für	Gefunden
0,3397 g	0,1921 g MoO_3	56,56 % MoO_3			
0,2942 -	0,1707 - MoO_3	58,02 % MoO	0,397 : 1	MoO_2 56,69 %	57,26 %
0,1813 -	0,1037 - MoO_3	57,19 % MoO_3			
0,3397 -	0,0793 g Ni	29,72 % NiO			
0,2942 -	0,0658 - -	28,47 % NiO	0,392 : 1	NiO 29,13 %	28,94 %
0,1813 -	0,041 - -	28,76 % NiO			
Wasser aus der Differenz			0,764 : 2	$2H_2O$ 14,18 %	13,45 %

Das normale Nickelmolybdat verhält sich gegen Wasser und Säuren wie das entsprechende Kobaltsalz. In Ammoniak ist es mit schwach blauer Farbe löslich.

B. Natriumnickelmolybdat $Na_2O, 2NiO, 6MoO_3, 17H_2O$.

Bei der Besprechung der Einwirkung des Natriumparamolybdates auf Kobaltchlorid ist erwähnt worden, dass bei der Umsetzung beider Salze in der Kälte neben einem Natriumkobaltparamolybdat $3CoO, 3Na_2O, 14MoO_3 + 50H_2O$ eine Verbindung $Na_2O, 2CoO, 6MoO_3 + 18H_2O$ entsteht, und es wurde bereits darauf hingewiesen, dass andere analog zusammengesetzte Verbindungen existieren.

Eine entsprechende Nickelverbindung, die ausgezeichnete grüne, grosse, prismatische Krystalle bildet, in kaltem Wasser unzersetzt löslich ist, sich dagegen mit warmem Wasser unter Abscheidung des normalen Salzes zersetzt[1]) und wohl am besten von allen hier zu be-

[1]) Ein analoges Verhalten zeigte die entsprechende Kobaltverbindung.

sprechenden Verbindungen krystallisiert, bildet sich nun unter den verschiedensten Versuchsbedingungen.

a. Bei der Umsetzung von Natriumdimolybdat und Nickelchlorid.

Bei dieser Umsetzung entsteht, wie bereits oben erwähnt, gleichgültig ob sie in der Kälte oder in der Wärme vorgenommen wird, zunächst normales Salz. Aus der verbleibenden grünen Lösung krystallisiert in beiden Fällen lediglich die Verbindung $Na_2O, 2NiO, 6MoO_3 + 17H_2O$ (s. folgende Tabelle). Die Isolierung eines saureren Produktes gelang hier nicht.

b. Bei der Einwirkung von Natriumtetramolybdat auf Nickelchlorid.

Die Entstehung des Körpers $Na_2O, 2NiO, 6MoO_3 + 17H_2O$ aus den gemischten Lösungen beider Salze lässt erkennen, dass bei Gegenwart von Nickelchlorid eine andere Zersetzung des Tetramolybdates eintritt, als wenn die wässrige Lösung desselben für sich eingedampft wird. In letzterem Falle bildet sich, wie bereits erwähnt, Trimolybdat, hier — gleichgültig ob die Umsetzung in der Wärme oder in der Kälte vorgenommen wird — beim Verdunsten der klar bleibenden Lösungen hauptsächlich Natriumnickeldimolybdat und daneben nur in geringer Menge Natriumtrimolybdat. Auch hier muss freie Molybdänsäure oder ein saures Molybdat in der Mutterlauge vorhanden sein.

c. Bei der Einwirkung von Natriumparamolybdat auf Nickelchlorid.

Hierbei bildet sich in mikroskopisch kleinen, grünen, rosettenförmig angeordneten Krystallen zunächst ein Nickeltrimolybdat (die Analyse folgt unten), sodann die in Frage stehende Verbindung.[1])

[1]) Bei der Umsetzung beider Körper in der Wärme gelang es nicht gut charakterisierte Verbindungen zu isolieren; es bildeten sich stets Gemenge.

Analysen des Salzes $Na_2O.2NiO,6MoO_3 + 17H_2O$.

Weg der Herstellung	Gehalt von Na_2O			Gehalt an NiO			Gehalt an MoO_3			Gehalt an H_2O a. d. Differenz.
	Angew. Substanz	Gefunden Na_2SO_4	in % Na_2O	Angew. Substanz	Gefunden Ni	in % NiO	Angew. Substanz	Gefunden MoO_3	in % MoO_3	
a. Aus Na_2O, $2MoO_3$ u. $NiCl_2$	0,606 g	0,0614 g	1.47 %	0,6499 g	0,0568 g	11.13 %	1,0711 g	0,6703 g	62.39 %	
	0,44 -	0,0411 -	4,75 -	1,0744 -	0,0763 -	10,27 -	0,824 -	0,4138 -	62,35 -	
	0,58 -	0,0727 -	4,70 -	0,824 -	0,0707 -	10,92 -				
	0,39 -	0,0385 -	4,30 -	0,8926 -	0,0781 -	11,16 -				
	0,6507 -	0,0664 -	4,46 -	0,3848 -	0,02756 -	10,83 -				
b. Aus Na_2O, $4MoO_3$ u. $NiCl_2$	0,32 -	0,03414 -	4,65 -	1,0023 -	0,087 -	10,97 -	1,0023 -	0,63 -	62.91 -	
				1,3553 -	0,1250 -	11,01 -	1,3553 -	0,853	62,91	
c. Aus $3Na_2O$, $7MoO_3$ u. $NiCl_2$	0,396 -	0,03929 -	4,32 -	0,396 -	0,0344 -	11,10 -	0,396 -	0,2488 -	62,83 -	
	0,5492 -	0,05798 -	4,61	0,5492 -	0,0629 -	10,99	0,5492 -	0,33398 -	62,60 -	
Durchschnittswerte			4,49 -			10,93 -			62,67 -	21,91 %
Molekularverhältnis			0,0721 1			0,1465 2			0,4352 6	1,2172 17
Berechnet für $Na_2O,2NiO,$ $6MoO_3,17H_2O$			4,83 %			10,64 %			63,09 %	21,84 %

C. Nickeltrimolybdat
$NiO.3\,MoO_3 + 18\,H_2O$

Bei der Einwirkung kalt gemischter, äquivalenter Mengen von Natriumparamolybdat und Nickelchlorid scheidet sich beim Einengen über Schwefelsäure, bevor sich das oben beschriebene Natriumnickeldimolybdat bildet, wie bereits oben (s. S. 47) erwähnt, ein grünliches Salz in rosettenförmig angeordneten Krystallen aus, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind, somit das charakteristische Verhalten aller Trimolybdate zeigen.

Die Analyse desselben ergab die folgenden Werte:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $NiO, 3\,MoO_3 + 18\,H_2O$.
1,3404 g	0,6932 g MoO_3	51,78% MoO_3	51,86% MoO_3	52,01% MoO_3
0,82 -	0,4256 - -	51,90 - -		
1,3404 -	0,0935 - Ni	8,89 - NiO	8,93% NiO	8,98% NiO
0,82 -	0,0578 - -	8,98 - -		
	Wasser aus der Differenz		39,21% H_2O	39,01% H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

	NiO	:	MoO_3	:	H_2O
=	$\frac{8,98}{74,58}$		$\frac{52,01}{144}$		$\frac{39,01}{18}$
=	0,1204	:	0,3612	:	2,167
=	1	:	3	:	18

Es liegt also hier ein bisher unbekanntes Nickeltrimolybdat vor.

Die Neigung des Natriumparamolybdates, zu zerfallen und bei Gegenwart von Metallsalzen andere Sättigungsstufen zu bilden, tritt also auch hier deutlich hervor, zugleich aber auch die Abhängigkeit der Sättigungsstufe von

der Natur des zur Umsetzung benutzten Metalls: denn bei Versuchen mit Kobaltchlorid bildete sich unter denselben Versuchsbedingungen $2^1/_2$ fach saures Salz, während hier sogar die Bildung eines Trimolybdates beobachtet wird.

D. Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf Nickelchlorid.

Die Versuche, die angestellt wurden, durch Umsetzen äquivalenter Mengen Ammoniumparamolybdates und Nickelchlorids ein Nickelparamolybdat zu erhalten, führten zu keinem positiven Ergebnis.

Während man bei Anwendung von Kobaltchlorid wenigstens Mischkrystalle der beiden Paramolybdate erhielt, bildet sich hier beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur zwar gleichfalls eine Reihe von grünlich weissen, mikrokrystallinischen, homogenen Produkten, deren Analyse jedoch zu bisher nicht bekannten Sättigungsstufen der Molybdänsäure führt.

Beim Verdunsten der Mischung äquivalenter Mengen von Ammoniumparamolybdat und Nickelchlorid in der Kälte schieden sich nach einander die beiden folgenden grüngefärbten, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser ohne Zersetzung löslichen, mikrokrystallinischen Produkte aus.

A.

$3NiO, 6(NH_4)_2O, 16MO_3, 29H_2O$

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,7492 g	0,512 g MoO_3	68,35 % MoO_3	68,30 % MoO_3
0,7729 -	0,5338 g MoO_3	68,24 % MoO_3	
0,7492 -	0,0393 g Ni	6,64 % NiO	6,64 % NiO
0,498 -	0,0252 - -	6,65 - -	
0,7729 -	0,0404 - -	6,64 - -	
0,9579 -	0,3359 - Pt	9,45 % $(NH_4)_2O$	9,41 % $(NH_4)_2O$
1,0565 -	0,3679 - -	9,39 % $(NH_4)_2O$	
Wasser aus der Differenz			15,40 % H_2O

B.

$3NiO, (NH_4)_2O, 9MoO_3, 25H_2O$

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,529 g	0,338 g MoO_3	63,90 % MoO_3	64,04 % MoO_3
0,3658 -	0,2348 g MoO_3	64,18 % MoO_3	
0,529 -	0,0459 g Ni	11,06 % NiO	11,05 % NiO
0,3658 -	0,0317 - -	11,03 % NiO	
0,7576 -	0,0745 - Pt	2,65 % $(NH_4)_2O$	2,59 % $(NH_4)_2O$
0,538 -	0,0504 - -	2,53 % $(NH_4)_2O$	
Wasser aus der Differenz			22,32 % H_2O

Molekularverhältnis					Molekularverhältnis				
	NiO	: $(NH_4)_2O$	: MoO_3	: H_2O		NiO	: $(NH_4)_2O$	: MoO_3	: H_2O
=	$\frac{6,64}{74,58}$	$\frac{9,41}{52}$	$\frac{68,55}{144}$	$\frac{15,40}{18}$	=	$\frac{11,05}{74,58}$	$\frac{2,58}{52}$	$\frac{64,04}{144}$	$\frac{22,32}{18}$
=	0,089 :	0,181 :	0,474 :	0,855	=	0,1477 :	0,0498 :	0,4487 :	1,2383
=	1 :	2 :	5,33 :	9,6	=	3 :	1 :	9 :	25
=	3 :	6 :	16 :	29					

Berechnet für		Gefunden
$3NiO$	6,66 %	6,64 %
$6(NH_4)_2O$	9,30 -	9 41 -
$16MoO_3$	68,49 -	68,55 -
$29H_2O$	15,55 -	15,40 -

Berechnet für		Gefunden
$3NiO$	10,94 %	11,05 %
$(NH_4)_2O$	2,56 -	2,59 -
$9MoO_3$	64,15 -	64,04 -
$25H_2O$	22,32 -	22,32 -

Dass A und B verschiedene Körper sind, folgt ohne weiteres aus dem grossen Unterschied ihrer Zusammensetzung und aus der grossen Uebereinstimmung der Analysenwerte, die für jeden einzelnen Anschuss gefunden wurden.

Berechnet man hier wieder das Verhältnis der Gesamtmenge der Basis zur Säure, so ergiebt sich für

A. Basis: Säure = 1 : 1,8 = 5 : 9

B. Basis: Säure = 1 : 2,25 = 4 : 9

während dasselbe im Ausgangsprodukt = 1 : 2,33 ist.

Für A folgt ohne weiteres, dass in ihm kein Paramolybdat vorliegt, sondern, dass man in ihm Mischkrystalle eines $^9/_5$ fach sauren Molybdates anzunehmen hat. Bei B nähert sich das Verhältnis von Basis zu Säure so sehr dem Ausgangsprodukt, dass man zweifelhaft sein kann, ob hier nicht Paramolybdat vorliegt. Doch scheint die letztere Annahme ausgeschlossen, wenn man die für beide Formeln berechneten Werte vergleicht.

Berechnet für		Gefunden	Berechnet für Parasalz	
$3NiO$	10,94	11,05	10,81	$9NiO$
$(NH_4)_2O$	2,56	2,59	2,51	$3(NH_4)_2O$
$9MoO_3$	64,15	64,04	64,94	$28MoO_3$
$25H_2O$	22,32	22,32	21,75	$75H_2O$

Die Analysenwerte stimmen somit durchweg besser auf die erstere Formel und besonders muss der mit grösster Schärfe zu ermittelnde Molybdänsäuregehalt für die Wahl der ersteren den Ausschlag geben.

Man kommt somit notgedrungen zu der Annahme, dass man es auch bei B mit einer neuen Sättigungsstufe eines $2^1/_4$ fach sauren Salzes zu thun hat, was auch durch die bei der

Umsetzung des Ammoniumparamolybdates mit einem grossen Ueberschuss von Nickelchlorid

(angewandt wurden 14 Mol. des letzteren) erhaltenen Resultate bestätigt wird.

Beim Verdunsten der in möglichst konzentriertem Zustande in der Kälte gemischten Lösung beider Körper bilden sich hier grosse Mengen eines durchaus homogenen, aus zusammenhängenden, an den Gefässwandungen fest anhaftenden, deutlich krystallinischen, körnigen Massen bestehenden Körpers, der wiederum in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser klar löslich ist und nach der Umkrystallisation aus letzterem die folgenden Werte bei der Analyse ergab:

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Berechnet für $6NiO,8(NH_4)_2O,31MoO_3,63H_2O$
0,5692 g	0,412 g MoO_3	69,11 % MoO_3	69,09 % MoO_3
0,5692 -	0,0322 - Ni	6,86 - NiO	6,86 - NiO
0,64 -	0,1545 - Pt	1,44 - $(NH_4)_2O$	6,44 - $(NH_4)_2O$
Wasser aus der Differenz		17,59 - H_2O	17,61 - H_2O

Es ergab sich nämlich das folgende Molekularverhältnis:

	NiO	:	$(NH_4)_2O$	:	MoO_3	:	H_2O
=	$\frac{6,86}{74,58}$		$\frac{6,44}{52}$		$\frac{69,09}{144}$		$\frac{17,61}{18}$
=	0,0931	:	0,1238	:	0,48	:	0,975
=	1	:	1,33	:	5,15	:	10,5
=	6	:	8	:	31	:	63

Auch hier verhält sich Basis zu Säure wie 1 : 2,21 also, ebenso wie in dem soeben beschriebenen Produkt B, wie 4 : 9.

Lässt man das ursprüngliche Gemisch, nach Entfernung der zuletzt besprochenen Verbindung, weiter krystallisieren, so bilden sich hellgrüne, verfilzte Massen, die in ihrem Aeussern sofort an Trimolybdat erinnern, wie dieses in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich sind, aber eine von der Zusammensetzung des Trimolybdates abweichende Zusammensetzung aufweisen.

Es wurden nämlich gefunden:

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Berechnet für $5NiO, 14MoO_3, 70H_2O$.
0,8318 g	0,46 g MoO_3	55,31 % MoO_3	55,29 % MoO_3
0,8318 -	0,0672 - Ni	10,25 - NiO	10,15 - NiO
Wasser aus der Differenz		34,44 - H_2O	34,56 - H_2O

Aus den Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{rccccc} & NiO & : & MoO_3 & : & H_2O \\ & 10,25 & & 55,31 & & 34,44 \\ = & \overline{74,58} & & \overline{144} & & \overline{18} \\ = & 1 & : & 2,79 & : & 13,91 \\ = & 5 & : & 14 & : & 70 \end{array}$$

Da das Verhältnis 5 : 14 sich demjenigen des Trimolybdates ungemein nähert, konnte die Vermutung nahe liegen, dass man es hier mit einem Gemenge von etwa 3 Mol. Trimolybdat und 1 Mol. eines $2^1/_2$fach sauren Salzes oder von 2 Mol. Trimolybdat und 1 Mol. eines $2^2/_3$fach sauren Salzes zu thun hatte. Es ist ja

$$5R_2O, 14MoO_3 = 3[R_2O, 3MoO_3] + 2R_2O, 5MoO_3$$
$$\text{oder} \quad = 2[R_2O, 3MoO_3] + 3R_2O, 8MoO_3.$$

Da aber anderweitig die Erfahrung gemacht worden, dass aus derartigen Gemengen beim Umkrystallisieren sich lediglich zunächst das ungemein schwer lösliche Trimolybdat ausscheidet, wurde das Verhalten des Körpers beim Umkrystallisieren untersucht.

Hierbei ergiebt sich, dass das Produkt unverändert bleibt.

Die Analyse des hierbei erhaltenen äusserlich dem Ausgangsmaterial gleichenden Körpers führte zu folgenden Werten:

Angewendete Substanz	Gefunden.	oder in	Berechnet für $5NiO, 14MoO_3, 57H_2O$.
0,9425 g	0,556 g MoO_3	58,98 % MoO_3	59,09 % MoO_3
0,9425 -	0,8096 g Ni	10,93 - NiO	10,84 - NiO
Wasser aus der Differenz		30,09 - H_2O	30,07 - H_2O

woraus sich das Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{rccccc} & NiO & : & MoO_3 & : & H_2O \\ = & \frac{10.93}{74,58} & & \frac{58,98}{144} & & \frac{30.09}{18} \\ = & 0,1465 & : & 0,4096 & : & 1,6717 \\ = & 1 & : & 2,8 & : & 11,41 \\ = & 5 & : & 14 & : & 57 \end{array}$$

ergiebt. Es liegt demnach dieselbe Verbindung, nur mit geringerem Wassergehalt, und eine besondere, bisher unbekannte Sättigungsstufe (ein $2\,{}^4/_5$ Molybdat) vor. Der

Verlauf der Reaktion zwischen Ammoniumparamolybdat und Nickelchlorid in der Wärme

geht so vor sich, dass sich, beim Erwärmen der ursprünglich kalt gemischten Lösungen beider Substanzen auf dem siedenden Wasserbade, zunächst ein Gemenge eines grünen und eines weissen Körpers ausscheidet, welches, wie aus dem Verhalten desselben gegen warmes Wasser, in dem sich ein Teil nicht löst, hervorgeht, unzweifelhaft normales Nickelmolybdat enthält.

Beim Einengen der davon abfiltrierten Lösung über Schwefelsäure bilden sich dann nacheinander zwei sich äusserlich fast gleichende Produkte, die wieder aus grün-

lichen, zusammenhängenden, krystallinischen Massen bestehen, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem jedoch klar löslich sind.

Ihre Analyse führte zu folgenden Resultaten:

Zuerst ausgeschiedenes Produkt

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $2NiO.3(NH_4)_2O, 10MoO_3, 14H_2O$
0,3442 g	0,2463 g MoO_3	71,56 % MoO_3	71,71 % MoO_3	72,14 % MoO_3
0,2744 -	0,1968 - -	71,86 - -		
0,3442 -	0,0209 - Ni	7,57 - NiO	7,54 % NiO	7,42 - NiO
0,2744 -	0,0159 - -	7,52 - -		
0,45 -	0,1375 - Pt	8,15 % $(NH_4)_2O$	7,96 %	7,82 %
0,264 -	0,0757 - -	7,77 % $(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O$
Wasser aus der Differenz			12,79 % H_2O	12,62 % H_2O

Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	NiO	:	MoO_3	:	H_2O
= 7,96 / 52		7,54 / 74,58	:	71,71 / 144		12,79 / 18
= 0,1531	:	0,1011	:	0,498	:	0,7106
= 1,5	:	1	:	5	:	7
= 3	:	2	:	10	:	14

(Zweites Produkt s. S. 58.)

Berechnet man auch hier für beide Körper das Verhältnis aus der Gesamtmenge der Basis zur Säure, so ergiebt sich dasselbe

für A = 5 : 10 = 1 : 2

„ B = 12 : 34 = 1 : 2,83 = 5 : 14,12

In dem ersten Produkt liegt also ein Dimolybdat vor, also eine sich dem beschriebenen Nickelnatriumdimo-

Zweites Produkt

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $3(NH_4)_2O, 9NiO, 34MoO_3, 120H_2O$
0,3790 g	0,2368 g MoO_3	62,48 % MoO_3	62,28 % MoO_3	62,15 % MoO_3
0,3302 -	0,203 - -	62,08 - -		
0,3790 -	0,0253 - Ni	8,48 - NiO	8,57 % NiO	8,45 - NiO
0,3302 -	0,02252 - -	8,66 - -		
0,323 -	0,02387 - Pt	1,98 % $NH_4{}_2O$	1,97 % $NH_4{}_2O$	1,96 % $NH_4{}_2O$
0,38 -	0,02793 - -	1,96 % $(NH_4)_2O$		
Wasser aus der Differenz			27,18 % H_2O	27,43 % H_2O

Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	NiO	:	MoO_3	:	H_2O
1,97		8,57		62,28		27,18
52		74,58		144		18
= 0,0379	:	0,1157	:	0,4325	:	1,5106
= 1	:	3,05	:	11,41	:	39,86
= 3	:	9	:	34	:	120

lybdat $Na_2O, 2\,NiO, 6\,MO_3 + Naq$ anreihende Verbindung, die jedoch auf 3 Mol. $(NH_4)_2O$ 1 Mol. NiO enthält, also nickelärmer ist, in dem zweiten eine Sättigungsstufe, welche der oben beschriebenen $2^4/_5$ fach sauren Verbindung vollständig entspricht.

Die Umsetzung des Ammoniumparamolybdates mit Nickelchlorid verläuft also derart, dass keine Paramolybdate, sondern lediglich andere Sättigungsstufen gebildet werden.

Aus dem 2,33 fach sauren Salz wird in der Kälte zunächst 1,8 fach saures, sodann 2,25 fach saures Salz gebildet, beim Arbeiten mit einem grossen Ueberschuss

von Nickelchlorid gelingt es neben letzterem in diesem Fall ein 2,8fach saures Salz zu isolieren, in der Wärme scheidet sich zunächst normales, sodann 2fach, schliesslich 2,8fach saures Salz aus.

In beiden Fällen entstehen also zunächst, als leichter lösliche Umsetzungsprodukte, säurearmere, sodann schwerer lösliche, säurereichere Verbindungen.

Die bei den Umsetzungen der Alkalimolybdate mit Nickelchlorid gemachten Erfahrungen seien zunächst der Uebersicht halber wiederum in einer Tabelle zusammengestellt (s. S. 60—61).

Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind also die folgenden.

1. Von den in der Tabelle verzeichneten 9 verschiedenen Verbindungen, die sich von 7 Sättigungsstufen der Molybdänsäure ableiten, ist bisher lediglich das auf trockenem Wege bereitete, aber nicht einmal in reinem Zustande erhaltene, neutrale Salz bekannt.

2. Bei der Umsetzung von Molybdaten mit Nickelchlorid bilden sich von bisher unbekannten Sättigungsstufen der Molybdänsäure ein 1,8fach, zwei 2,25fach und zwei 2,8fach saure Salze.

3. Die Zersetzbarkeit der Alkalimolybdate unter dem Einfluss des Nickelchlorids tritt auch hier deutlich zu Tage. Man kann dieselbe durch folgende Formeln verdeutlichen:

Für 2a u. b. $7\,[R_2O, 2\,MoO_3] = 6\,[R_2O, MoO_3] + R_2O, 8\,MoO_3$

„ 3a u. b. $3\,[R_2O, 4\,MoO_3] = 2\,[R_2O, MoO_3] + R_2O, 3\,MoO_3$

„ 5a. $103\,[3\,R_2O, 7\,MoO_3] = 17\,[5\,R_2O, 9\,MoO_3]$
$+ 34\,[4\,R_2O, 9\,MoO_3] + 17\,[5\,R_2O, 14\,MoO_3]$
$+ 3[R_2O, 8\,MoO_3]$

„ 5b. $3\,[3\,R_2O, 7\,MoO_3] = R_2O, MoO_3 + 3\,[R_2O, 2\,MoO_3]$
$+ 5\,R_2O, 14\,MoO_3$

Erhaltene Nickelmolybdate

Seite	No. d. Versuchs	Mit $NiCl_2$ umgesetzte Ausgangsmaterialien	Normales Molybdat	1,8 fach saure Salze	Dimolybdat	2,25 fach saure Salze	2,8 fach saure Salze	3 fach saure Salze
45	1 a.	Normales Natriummolybdat a. Kälte	$NiO,MoO_3 + 5H_2O$					
45	1 b.	b. Wärme	[1] $3(NiO,MoO_3) + 2H_2O$ [2] $3(NiO,MoO_3) + 4H_2O$					
45,48	2 a.	Natriumdimolybdat a. Kälte	$NiO,MoO_3 + Xaq$		$Na_2O,2NiO,6MoO_3 + 17H_2O$			
45,48	2 b.	b. Wärme	$NiO,MoO_3 + 2H_2O$		$Na_2O,2NiO,6MoO_3 + 17H_2O$			

48	3 a.	Natriumtetra-molybdat a. Kälte			$Na_2O,2NiO,$ $6MoO_3$ $+ 17H_2O$		
48	3 b.	b. Wärme			$Na_2O,2NiO,$ $6MoO_3$ $+ 17H_2O$		
48,49	4	Natriumpara molybdat Kälte			$Na_2O,2NiO,$ $6MoO_3$ $+ 17H_2O$		$NiO,3MoO_3$ $+ 18aq$
51, 52, 53 53,54	5 a.	Ammonium-paramolybdat a. Kälte		$6(NH_4)_2O,$ $3NiO,$ $16MoO_3$ $+ 29aq$		$(NH_4)_2O,$ $3NiO,9MoO_3$ $+ 25aq$ $8(NH_4)_2O,$ $6NiO,31MoO_3$ $+ 63aq$	$5NiO,$ $11MoO_3$ $+ Xaq$
56,57 58	5 b.	b. Wärme	NiO,MoO_3 $+ Xaq$		$2NiO,$ $3(NH_4)_2O,$ $10MoO_3$ $+ 14H_2O$		$3(NH_4)_2O,$ $9NiO,$ $34MoO_3$ $+ 120aq$

III. Abschnitt.

Manganmolybdate.

Normales Manganmolybdat.

Ein normales Manganmolybdat wurde bisher von Schulze[1] auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Kochsalz, 3 Teilen Manganchlorür und 1 Teil normalem Natriummolybdat in schmutziggelben Krystallgruppen[2]) erhalten.

Struve[3]) erhielt durch Kochen von Mangankarbonat mit Kaliumtrimolybdat[4]) ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver von normalem Manganmolybdat.

Schliesslich hat Coloriano[5]) durch Stehenlassen von Ammoniumparamolybdat mit Mangannitrat die Verbindung erhalten.

a. **Darstellungsweise durch Umsetzung von Mangansulfat mit normalem Natriummolybdat.**

Versetzt man eine Lösung von normalem Natriummolybdat mit der äquivalenten Menge Mangansulfat, so bildet sich sofort ein weisslich gelber, käsiger, in Wasser

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 126. 79.

[2]) Zwecks Analyse der Verbindung verfuhr Schulze in der Weise, dass er das Salz in verdünnter Salzsäure löste und das durch kohlensaures Natron gefällte Mangan als Manganoxyduloxyd bestimmte. Die Bestimmung ergab stets etwa 1 % Verlust, wofür Schulze eine Erklärung nicht finden kann. Bei den hier untersuchten Verbindungen wurde die Substanz in der früher beschriebenen Weise im Salzsäurestrom aufgeschlossen, der Rückstand in Wasser gelöst, und das Mangan durch Wasserstoffsuperoxyd gefällt, wobei gute Resultate erhalten wurden.

[3]) Journ. f. prakt. Chem.

[4]) In Dammers Handbuch der anorg. Chem. III S. 630 ist fälschlich Tetramolybdat angegeben.

[5]) Bull. de la société chim. L. 451 u. f.

unlöslicher Niederschlag, der lufttrocken die folgende Zusammensetzung zeigt:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $MnO, MoO_3, 10\,H_2O$
1,819 g	0,671 g MoO_3	36,89 % MoO_3	36,55 % MoO_3	56,45 % MoO_3
1,546 -	0,56 - -	36,22 - -		
1,819 -	0,321 - Mno	17,66 - MnO	17,89 % MnO	17,98 - MnO
1,546 -	0,2805 - -	18,12 - -		
	Wasser aus der Differenz		45,56 % H_2O	45,57 - H_2O.

Es ergiebt sich nämlich aus den gefundenen Prozentzahlen das folgende Molekularverhältnis:

$$\begin{array}{lccccc} & MnO & : & MoO_3 & : & H_2O \\ = & \frac{17,89}{71} & & \frac{36,55}{144} & & \frac{45,56}{18} \\ = & 0,252 & : & 0,254 & : & 2,531 \\ = & 1 & : & 1 & : & 10. \end{array}$$

Nach längerem Stehen an der Luft verliert die Verbindung einen Teil des Wassers und geht in fast weisse, mikrokrystallinische, in Wasser unlösliche Täfelchen von der Zusammensetzung

$$3(MnO, MoO_3) + 5H_2O$$

über. Die Analyse derselben ergab:

Angewendete Substanz	Gefunden	oder in %	Berechnet für $3(MnO.MoO_3) + 5H_2O$
1,3408 g	0,7810 g MoO_3	58,25 % MoO_3	58,77 % MoO_3
1,3408 -	0,3915 - MnO	29,22 - MnO	28,99 - MnO
Wasser aus der Differenz		12,53 - H_2O	12,24 - H_2O.

Es ergiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

	MnO	:	MoO_3	:	H_2O
=	29,22 / 71		58,25 / 144		12,53 / 18
=	0,404	:	0,401	:	0,696
=	1,017	:	1	:	1,723
=	3	:	3	:	5

Bei 50° verliert die Substanz in 1,0228 g 0,0331 g H_2O d. i. = 3,25 % H_2O. Beim Erwärmen auf 80°, 100° und 120° geht nicht mehr Wasser fort. Das Salz enthält also auf 4 Mol. MnO, MoO_3 5 Mol. Konstitutionswasser.

b. Darstellung aus Natriumdimolybdat.

Auch beim Vermischen äquivalenter Mengen der kalten Lösungen von Natriumdimolybdat und Mangansulfat scheidet sich das Salz sofort als schmutzig weisser Niederschlag aus.

Die Analyse der lufttrockenen Verbindung ergab:

Angewend. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für MnO, MoO_3 + 3 H_2O
0,9293 g	0,49 g MoO_3	52,43 % MoO_3	53,06 % MoO_3	53,53 % MoO_3
0,8509 -	0,4541 - -	53,38 - -		
0,9293 -	0,2365 - MnO	26,10 - MnO	26,16 % MnO	26,39 % MnO
0,8509 -	0,2145 - -	26,21 - -		
	Wasser aus der Differenz		20,78 % H_2O	20,08 % H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

	MnO	:	MoO_3	:	H_2O
=	26,16 / 71		53,06 / 144		20,78 / 18
=	0,369	:	0,369	:	1,1544
=	1	:	1	:	3

	bei 50°	bei 100°	bei 120°
0,4387 g	verloren 0,0446 g	0,046 g	0,046 g H_2O
d. i.	10,26 %	10,49 %	10,49 % -

Es hinterbleibt also auch hier die Verbindung

$$4\,(MnO,\,MoO_3) + 5\,H_2O.$$

Das Verhalten des Natriummono- und Dimolybdates gegen Mangansulfat gleicht also demjenigen dieser Verbindungen gegen Nickelchlorid und Kobaltchlorid, nur, dass bei den beiden letzteren das normale Salz erst beim Erwärmen oder beim Verdunsten der Lösungen sich ausscheidet.

Versetzt man dagegen die Lösungen von

Natrium- und Ammoniumparamolybdat mit Mangansulfat,

so bleiben dieselben zunächst klar, und erst beim Erwärmen scheidet sich in beiden Fällen normales Salz ab, ein Zeichen, dass die Umsetzung des Parasalzes sich unter dem Einfluss des Mangansulfats erst allmählich vollzieht. Beim Kobaltchlorid lagen die Verhältnisse ganz analog, während Nickelchlorid unter denselben Versuchsbedingungen mit Natriumparamolybdat kein normales Salz ergab (s. Tab. a. f. S.)

Obgleich beide Salze genau dieselbe Zusammensetzung haben, sind sie doch durch ihr Aussehen scharf von einander zu unterscheiden. Beide Salze sind gelb, A jedoch krystallinisch, B amorph, auch hält der letztere Körper das Wasser wesentlich fester gebunden als A, es verloren

	bei 50°	bei 100°	bei 120°
von A 0,2102 g	0,0154 g	0,0199 g	—
d. i.	7,33 %	9,47 % H_2O	
„ B 0,29 g	0,0075 g	0,0079 g	0,0080 g
d. i.	2,72 %	2,74 %	2,74 % H_2O

A. Salz aus Natriumparamolybdat.

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,5032 g	0,2897 g MoO_3	57,57 % MoO_3	57,43 % MoO_3
0,66 -	0,3782 - -	57,30 -	
0,5032 -	0,1451 - MnO	28,64 - MnO	28,72 % MnO
0,66 -	0,19 - -	28,80 - -	
	Wasser aus der Differenz		13,85 % H_2O

B. Salz aus Ammoniumparamolybdat.

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,4968 g	0,2853 g MoO_3	57,46 % MoO_3	57,07 % MoO_3
0,8698 -	0,492 - -	56,82 - -	
0,8071 -	0,461 - -	57,11 - -	
0,4968 -	0,143 - MnO	28,45 - MnO	28,25 % MnO
0,8698 -	0,247 - -	28,07 - -	
0,8071 -	0,231 - -	28,23 - -	
	Wasser aus der Differenz		14,68 % H_2O

Molekularverhältnis

MnO	:	MoO_3	:	H_2O
28,72		57,43		13,85
71		144		18
= 0,404	:	0,399	:	0,77
= 1	:	1	:	2

	Berechnet	Gefunden
MnO	28,29 %	28,72 %
MoO_3	57,37 -	57,43 -
$2H_2O$	14,43 -	13,85 -

Molekularverhältnis

MnO	:	MoO_3	:	H_2O
28,25		57,07		14,68
71		144		18
= 0,396	:	0,397	:	0,815
= 1	:	1	:	2

	Berechnet	Gefunden
MnO	28,29 %	28,25 %
MoO_3	57,37 -	57,07 -
$2H_2O$	14,43 -	14,68 -

Salz A enthält somit auf 5 Mol. MnO, MoO_3 3 Mol. Konstitutionswasser, während

Salz B auf 2 Mol. MnO, MoO_3 3 Mol. Konstitutionswasser enthält.

Bei der Einwirkung von Natriumdimolybdat auf Mangansulfat entsteht zunächst, wie oben berichtet, nach dem Erwärmen normales Salz. Lässt man das Filtrat allmählich über Schwefelsäure verdunsten, so bildet sich ein

Natriummangandimolybdat
$MnO, 2\,Na_2O, 6\,MoO_3 + 19\,H_2O$

in gelblich weissen Nadeln.

Die Analyse desselben ergab:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $MnO, 2Na_2O, 6MoO_3, 19\,H_2O$
1,322 g	0,819 g MoO_3	61,94% MoO_3	61,87% MoO_3	61,67% MoO_3
1,22 -	0,754 - -	61,80 - -		
1,322 -	0,264 - Na_2SO_4	8,72 - Na_2O	8,82% Na_2O	8,65 - Na_2O
1,22 -	0,2491 - -	8,91 - -		
1,322 -	0,06324 - MnO	4,78 - MnO	4,89% MnO	5,06 - MnO
1,22 -	0,051 - -	5,06 - -		
	Wasser aus der Differenz		24,42% H_2O	24,62 - H_2O.

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich nämlich das folgende Molekularverhältnis:

	MnO	:	Na_2O	:	MoO_3	:	H_2O
	$\frac{4,89}{71}$		$\frac{8,82}{62}$		$\frac{61,87}{144}$		$\frac{24,42}{18}$
=	0,0689	:	0,1423	:	0,4297	:	1,3566
=	1	:	2,06	:	6,23	:	19,68

Die Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung

und in ihrer Bildungsweise[1]) dem Nickelnatriumdimolybdat und wird, wie dieses, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung des normalen Salzes, zersetzt.

Bei den bisher geschilderten Versuchen ist es niemals gelungen, eine diesem Dimolybdat entsprechende Ammoniumverbindung zu erhalten oder überhaupt ein Ammoniumdimolybdat zu isolieren. Es muss von besonderem Interesse erscheinen, dass dies beim Mangan gelingt, und zwar bildet sich ein

Manganammoniumdimolybdat
$(NH_4)_2O.\,2\,MnO,\,6\,MoO_3 + 16\,H_2O$

also ein Körper, welcher nicht auf 2 Mol. Alkalimetalloxyd ein Mol. Metalloxyd, sondern gerade umgekehrt 2 Mol. Metalloxyd auf 1 Mol. Ammoniumoxyd enthält, bei der

Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit Mangansulfat.

Mengt man nämlich die konzentrierten, kalten Lösungen beider Salze (25 g $MnSO_4$ und die äquivalente Menge $3(NH_4)_2O,\,7\,MoO_3$ in je 50 ccm H_2O gelöst) mit einander, so bildet sich kein normales Salz, sondern es scheiden sich innerhalb 36 Stunden blumenkohlähnliche, braunrote Massen aus, die sich unter dem Mikroskop als homogene, feine Nadeln erweisen und sich mit Wasser, unter Abscheidung normalen Salzes, zersetzen. Die Analyse der lufttrockenen Verbindung, die beim Erwärmen auf 100° ihr Wasser vollständig abgiebt und beim Liegen an der Luft zu einem gelblichen, krystallinischen Pulver zerfällt, führt zu der genannten Formel (s. Tab. a. f. S.)

Arbeitet man mit verdünnten, kalten Lösungen (15 g $MnSO_4$ und die entsprechende Menge $3(NH_4)_2O,\,7MoO_3$

[1]) Beim Kobaltchlorid wurde unter denselben Versuchsbedingungen reines Dimolybdat erhalten.

Angew. Substanz	Gefunden		oder in %		Mittel in %
0,716 g	0,10256 g	Pt	3,82 %	$(NH_4)_2O$	3,81 % $(NH_4)_2O$
0,67 -	0,0959 -	-	3,80 -	-	
0,643 -	0,0688 -	MnO	10,70 -	MnO	10,65 % MnO
0,33 -	0,035 -	-	10,61 -	-	
0,643 -	0,416 -	MoO_3	64,70 -	MoO_3	64,50 % MoO_3
0,33 -	0,212 -	-	64,30 -	-	
		Wasser aus der Differenz			21,08 % H_2O

Molekularverhältnis			Berechnet		Gefunden
$\frac{3,81}{52}$	0,0734	1	$(NH_4)_2O$	3,86 %	3,81 %
$\frac{10,65}{71}$	0,150	2,04	2MnO	10,55 -	10,65 -
$\frac{64,50}{144}$	0,448	6,1	$6MoO_3$	64,19 -	64,50 -
$\frac{21,08}{18}$	1,17	15,94	$16H_2O$	21,40 -	21,08 -

wurden in je 100 cbcm H_2O gelöst), so ist der Verlauf der Umsetzung ein anderer. Dann scheiden sich, nach längerem Stehen über Schwefelsäure, orangegelbe Krystalle aus, die sich beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung normalen Salzes, zersetzen.

Dieselben sind

$1^1/_2$ fach Ammoniummanganmolybdat
$2[(NH_4)_2O, MnO, 3MoO_3] + 5\ H_2O$.

Die Analyse derselben ergab:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $2(NH_4)_2O.MnO, 3MoO_3] + 5H_2O$
0,2694 g	0,2145 g MoO_3	72,37 % MoO_3	72,13 % MoO_3	72,00 % MoO_3
0,2066 -	0,1484 - -	71,90 - -		
0,2694 -	0,0394 - MnO	12,64 - MnO	12,36 % MnO	11,84 - MnO
0,2066 -	0,0241 - -	12,10 - -		
0,395 -	0,1216 - Pt	8,21 % $(NH_4)_2O$	8,43 % $(NH_4)_2O$	8,66 % $(NH_4)_2O$
0,3 -	0,0972 - -	8,64 % $(NH_4)_2O$		
Wasser aus der Differenz			7,08% H_2O	7,60% H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen esgiebt sich das folgende Molekularverhältnis:

$$(NH_4)_2O : MnO : MoO_3 : H_2O$$
$$= \frac{8,43}{52} : \frac{12,36}{71} : \frac{72,13}{144} : \frac{7,08}{18}$$
$$= 0,162 : 0,174 : 0,501 : 0,393$$
$$= 1 : 1,08 : 3,09 : 2,43$$
$$= 2 : 2 : 6 : 5$$ [1])

Eine derartige Sättigungsstufe bei molybdänsauren Salzen ist bisher überhaupt kaum beobachtet worden, und es erscheint nicht ohne Interesse, dass man eine solche ebenfalls, jedoch mit anderem Verhältnis der beiden Basen zu einander, erhält, wenn man die geschilderten Arbeitsbedingungen modifiziert. Lässt man nämlich

Ammoniumparamolybdat und Mangansulfat in der Hitze auf einander einwirken, so bildet sich unter gewöhn-

[1]) Aus der über Schwefelsäure weiter eingeengten Mutterlauge schied sich zu wiederholten Malen dasselbe Salz aus und auf demselben grosse, durchsichtige, rote Krystalle, wahrscheinlich ein Paramolybdat, die sich von dem beschriebenen Salze mechanisch nicht trennen liessen. Um die roten Krystalle zu fassen, wurde der Versuch unter den verschiedensten Bedingungen wiederholt, doch gelang es auf keine Weise dieselben zu isolieren.

lichen Versuchsbedingungen, wie bereits erwähnt wurde, normales Molybdat, und es gelingt nicht aus der davon befreiten Lösung ein homogenes Produkt zu isolieren. Erhitzt man aber die Lösungen beider Salze 5 Stunden auf 150° im zugeschmolzenen Rohre, so findet sich nach dem Abkühlen des Rohres in demselben ein $1^1/_2$ fach Molybdat

$$(NH_4)_2O,\ 6MnO,\ 3MoO_3 + 16H_2O$$

in gelblich weissen, prismatischen Krystallen, die sich mit Wasser, unter Abscheidung eines löslichen Manganmolybdates, zersetzen.

Analyse:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $(NH_4)_2O.3MnO.6MoO_3+16H_2O$
0,604 g	0,3653 g MoO_3	60,48 % MoO_3	60,54 % MoO	60,97 % MoO_3
0,7489 -	0,4 g MoO_3	60,60 - -		
0,604 -	0,09204 g MnO	15,24 % MnO	15,22 % MnO	15,03 % MnO
0,7489 -	0,1003 g MnO	15,20 - -		
0,5387 -	0,0755 g Pt	3,74 % $(NH_4)_2O$	3,72 % $(NH_4)_2O$	3,67 % $(NH_4)_2O$
0,4489 -	0,0623 - -	3,70 % $(NH_4)_2O$		
	Wasser aus der Differenz		20,52 % H_2O	20,33 % H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergiebt sich das Molekularverhältnis:

$$(NH_4)_2O : MnO : MoO_3 : H_2O$$
$$= \frac{3,72}{52} : \frac{15,22}{71} : \frac{60,54}{144} : \frac{20,52}{18}$$
$$= 0,0715 : 0,2174 : 0,4204 : 1,14$$
$$= 1 : 2,99 : 5,88 : 15,96$$

Eine Bestimmung des Wasserverlustes beim Erwärmen ergab:

0,604 g verloren bei 100° 0,109 g, d. i. 12,05 % H_2O.

Lässt man die von diesen Krystallen abgegossene Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so bilden sich gelbe, hexagonale Blättchen eines

Ammoniummanganparamolybdates
$2\,MnO, 3\,(NH_4)_2O, 12\,MoO_3, 22\,H_2O$.

Die Analyse ergab:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $MnO.3(NH_4)_2O$, $12MoO_3.22H_2O$
0,4016 g	0,2935 g MoO_3	71,35 % MoO_3	71,28 % MoO_3	71,35 % MoO_3
0,81 -	0,5767 - -	71,20 - -		
0,4016 -	0,02325 - MnO	5,66 % MnO	5,78 % MnO	5,86 % MnO
0,81 -	0,0478 - -	5,90 - -		
0,5837 -	0,1275 g Pt	6,43 - $(NH_4)_2O$	6,45 % $(NH_4)_2O$	6,44 % $(NH_4)_2O$
0,41 -	0,0996 - -	6,48 - -		
	Wasser aus der Differenz		16,49 % H_2O	16,35 % H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

	MnO	:	$(NH_4)_2O$	:	MoO_3	:	H_2O
=	$\frac{5,78}{71}$		$\frac{6,45}{52}$		$\frac{71.28}{144}$		$\frac{16,49}{18}$
=	0,081	:	0,123	:	0,494	:	0,908
=	1	:	1,52	:	6,09	:	11,21
=	2	:	3	:	12	:	22
		$\underbrace{\quad}_{5}$					

Erhaltene Manganmolybdate

Seite	No.	Ausgangsmaterialien umgesetzt mit $MnSO_4$	Normales Molybdat	$1^1/_2$fach saures Molybdat.	Dimolybdat	Paramolybdat
62, 63	1	Normales Natriummolybdat Kälte	$MnO,MoO_3 + 10H_2O$ $3(MnO,MoO_3) + 5H_2O$			
64	2	Natriumdimolybdat Kälte	$MnO,MoO_3 + 3H_2O$			
66,67	3	Natriumparamolybdat Wärme	$MnO,MoO_3 + 2H_2O$		$MnO,2Na_2O,6MoO_3 + 19H_2O$	
69,68	4	Ammoniumparamolybdat a) Kälte		$2(NH_4)_2O,2MnO, 6MoO_3 + 5H_2O$ (aus verdünnten Lösungen)	$(NH_4)_2O\,2MnO, 6MoO_3 + 16H_2O$ (auskonzentrierten Lösungen)	
66	5a	b) Wärme α) Unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen	$MnO.MoO_3 + 2H_2O$			
71.72	b	β) Unter Druck auf 150° erhitzt		$(NH_4)_2O,3MnO, 6MoO_3 + 16H_2O$		$2MnO,3(NH_4)_2O, 12MoO_3 + 22H_2O$

Auch die in diesem III. Abschnitte erhaltenen Ergebnisse seien zunächst noch einmal in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt[1]). (s. Tab. S. 73).

Aus derselben lassen sich demgemäss die folgenden Resultate ableiten:

1. Auf den beschriebenen Wegen sind die folgenden 6 verschiedenen Manganmolybdate darstellbar:

Ein normales Manganmolybdat,
Zwei $1^1/_2$ fach saure Ammoniummanganmolybdate,
Ein Natriummangandimolybdat,
Ein Ammoniummangandimolybdat,
Ein Ammoniummanganparamolybdat.

Von diesen ist bisher lediglich das normale Salz bekannt, aber auf anderem Wege dargestellt worden.

Von $1^1/_2$ fach sauren Molybdaten wurde ein Uranmolybdat bereits von Berzelius[2]) erhalten, ausserdem ist ein analog zusammengesetztes Strontiummolybdat von Westphal[3]) dargestellt.

2. Die Umlagerung der Alkalimolybdate bei Gegenwart von Mangansulfat kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

Für 2. $7\,[R_2O,\,2\,MoO_3] = 6[R_2O,\,MoO_3] + R_2O,\,8\,MoO_3$

[1]) Die Umsetzungen von Mangansulfat und Natriumtetramolybdat verliefen ergebnislos. Sowohl beim Arbeiten in der Kälte, wie beim Arbeiten in der Wärme, wird, beim Einengen der zunächst klaren Lösung, ein Gemenge einer gelblichen und weissen Verbindung erhalten. Bei weiterem Einengen der Mutterlauge scheidet sich dann ein gelbgrünes Salz aus, das in seinem Aeussern die Beschaffenheit der Trimolybdate zeigt.

[2]) Lehrbuch.

[3]) Inaug. Diss. Berlin 1895. S. 50. Vom Verfasser wurde das Salz als Gemenge angesprochen.

Für 3 $2\,[3\,R_2O,\,7\,MoO_3] = 4\,[R_2O,\,MoO_3] + R_2O,\,2\,MoO_3 + R_2O,\,8\,MoO_3$

„ 4a. $19\,[3\,R_2O,\,7\,MoO_3] = 17\,[R_2O,\,2\,MoO_3] + 17[2\,R_2O,\,3\,MoO_3] + 6[R_2O,\,8\,MoO_3]$

„ 4b β. $13\,[3\,R_2O,\,7\,MoO_3] = 17\,[2\,R_2O,\,3\,MoO_3] + 5[R_2O,\,8\,MoO_3]$

(S. jedoch auch Anmerkung auf S. 42.)

IV. Abschnitt.

Molybdate des Eisens.

Man kennt bereits eine Anzahl von Verbindungen, von denen eine Eisenoxydul-, die übrigen Eisenoxyd und Molybdänsäure enthalten. Da auf erstere hier nicht Rücksicht genommen werden soll, weil, bei Einwirkung von Ferrosalzen auf Molybdate, niedere Oxyde des Molybdäns gebildet werden, die Umsetzung zwischen Molybdaten und Ferrosalzen sich also nicht glatt vollziehen kann, so sei nur der Vollständigkeit halber erwähnt, dass ein dem Ferrosulfat entsprechendes Ferromolybdat nach Schulze[1]) durch Zusammenschmelzen von 3 Teilen Eisenchlorür, 2 Teilen Kochsalz und 1 Teil normalem Natriummolybdat in dunkelbraunen, monoklinen Prismen entsteht. Auf die bekannten Ferrimolybdate wird, im Anschluss an die nachfolgend beschriebenen Versuche, zurückgekommen werden.

Normales Ferrimolybdat.
$Fe_2O_3, 3MoO_3 + xH_2O$

Nimmt man die

Umsetzung äquivalenter Mengen von normalem Natriummolybdat und Ferrichlorid

derart vor, dass man zu der wässrigen Lösung von 3 Mol.

[1]) Schulze, Ann. Chem. Pharm. 126. 55.

normalen Natriummolybdates diejenige von einem Mol. Ferrichlorid bringt, so erhält man sofort einen braungelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der, nach dem Trocknen an der Luft, wobei er sehr stark zusammenfällt, die Zusammensetzung $Fe_2O_3, 3MoO_3 + 42\,H_2O$ hat.

Analyse:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %
0,7438 g	0,2358 g MoO_3	31,7 % MoO_3	32,00 % MoO_3
0,44 -	0,1422 - -	32,30 - -	
0,7438 -	0,0896 - Fe_2O_3	12,05 - Fe_2O_3	11,76 % FeO
0,44 -	0,0565 - -	11,48 - -	
	Wasser aus der Differenz		56,24 % H_2O

	Molekularverhältnis			Berechnet		Gefunden
FeO	$\frac{11,76}{160}$	0,0735	1	Fe_2O_3	11,87 %	11,76 %
MoO_3	$\frac{32}{144}$	0,2222	3,02	$3MoO_3$	32,05 -	32 -
H_2O	$\frac{56,24}{18}$	3,1244	42,51	$42H_2O$	56,08 -	56,24 -

Eine Bestimmung des Wasserverlustes beim Erwärmen ergab, dass

	bei 50°	bei 100°	bei 120°
0,795 g verloren	0,439 g	0,517 g	0,5256 g H_2O
d. i.	44,82 %	52,80 %	53,66 % H_2O.

Das Salz enthält also

bei 50°	100°	120°
noch 8,4	2,4	1,8 Mol. H_2O.

Ein Rückschluss auf das Vorhandensein einer bestimmten Menge Konstitutionswasser lässt sich aus diesen Bestimmungen also nicht machen.

Die Umsetzung zwischen beiden Körpern vollzieht sich nach der Gleichung:

$$3\,Na_2O, MoO_3 + Fe_2Cl_6 = Fe_2O_3, 3\,MoO_3 + 6\,NaCl.$$

Eine derartige Verbindung ist bisher noch nicht beschrieben worden.

Versuche, ein Eisendimolybdat $Fe_2O_3, 6MoO_3$ darzustellen, führten nicht zu einem positiven Ergebnis. Bewirkt man nämlich die

Umsetzung von Natriumdimolybdat und Ferrichlorid in äquivalenter Menge,

lässt also auf 3 Mol. Natriumdimolybdat 1 Mol. Ferrichlorid einwirken, so verläuft die Umsetzung nicht im Sinne der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + 3Na_2O,\ 6MoO_3 = Fe_2O_3,\ 6MoO_3 + 6NaCl,$$

sondern es entsteht ein

Saures Eisenmolybdat $Fe_2O_3, 5\,MoO_3$,

welches als $^5/_3$ Molybdat zu bezeichnen wäre. Diese Verbindung ist gleichfalls in Wasser unlöslich, scheidet sich also beim Zusammenbringen der beiden Stoffe sofort ab und bildet einen voluminösen, kaum filtrierbaren, gelben Niederschlag, dessen Absetzen auch durch Erwärmen nicht beschleunigt wird. (s. in der folgenden Tabelle A.)[1])

[1]) Die Analyse des lufttrockenen Salzes wurde in der Weise ausgeführt, dass die siedend heisse, schwach salz- oder salpetersaure Lösung der Verbindung mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt wurde. Das niederfallende Eisenoxydhydrat enthält häufig noch geringe Mengen von Molybdänsäure. Zur sicheren quantitativen Trennung empfiehlt sich daher zwei- bis dreimalige Auflösung und darauf Fällung desselben. Wendet man hierzu Salpetersäure an, so kann die Bestimmung der Molybdänsäure im Filtrat durch direktes Eindampfen nach Verjagen des Ammoniumnitrates erfolgen. Bei Benutzung von Chlorwasserstoffsäure ist es erforderlich, das

Dieselbe Verbindung, nur mit anderem Wassergehalt, bildet sich auch bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von Natriumparamolybdat, beziehentlich Ammoniumparamolybdat auf Ferrichlorid (in der Tabelle B und C). Annalyse s. Tab. a. f. S.

An dem Präparate B ausgeführte Wasserverlustbestimmungen führten zu folgenden Werten:

a. Bei mehrwöchentlichem Liegen an der Luft verloren
1,1303 g 0,5142 g H_2O d. i. 45,49 % H_2O

b. Beim Stehen über Schwefelsäure verloren
I. 1,3937 g 0,7647 g d. i. 52,62 % H_2O
II. 0,9418 g 0,4956 g d. i. 53,59 % H_2O.

c) Beim Erwärmen auf	50°	80°	100°	120° verloren
I. 1,073 g	0,5358 g	0,575 g	0,5794 g	0,596 g
II. 1,1019 -	0,5550 -	—	—	0,607 -
III. 1,2678 -	—	—	0,6824 g	—
IV. 1,659 -	—	—	—	0,9207 -
d. i. in %				
I.	49,94 %	53,59 %	54 %	55,55 %
II.	50,37 -	—	—	55,49 -
III.	—	—	53,83 %	—
IV.	—	—	—	55,49 -
Im Durchschitt also	50,15 %	53,59 %	53,92 %	55,52 %.

Bei einer Temperatur von 100° enthält die Verbindung somit 1 Mol. Konstitutionswasser, bei 120° ist sie wasserfrei.

Ein dem vorliegenden analog zusammengesetztes

Filtrat, nach dem Ansäuern mit dieser Säure, durch Schwefelwasserstoff unter Druck zu fällen und das erhaltene Molybdänsulfid durch vorsichtiges Abrösten in Molybdänsäure zu verwandeln.

Saures Eisenmolybdat $Fe_2O_3,5MoO_3 + Xaq$

erhalten aus:

A. $3[Na_2O,2MoO_3] + Fe_2Cl_6$					B. $3Na_2O,7MoO_3 + Fe_2Cl_6$					C. $3(NH_4)_2O,7MoO_3 + Fe_2Cl_6$				
Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Ber. für $Fe_2O_3,5MoO_3 + 70H_2O$	Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Ber. für $Fe_2O_3,5MoO_3 + 60H_2O$	Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Ber. für $Fe_2O_3,5MoO_3 + 55H_2O$
1,34 g	0,4654 g MoO_3	33,90 % MoO_3	33,81 % MoO	33,64 % MoO_3	2,1 g	0,7686 g MoO_3	36,60 % MoO_3	36,47 % MoO	36,73 % MoO_3	0,3947 g	0,3857 g MoO_3	38,80 % MoO_3	38,69 % MoO	38,50 % MoO_3
1,1371 -	0,3714 g MoO_3	33,63 % MoO_3			1,333 -	0,484 g MoO_3	36,33 % MoO_3			1,22 -	0,4697 g MoO_3	38,50 % MoO_3		
1,34 -	0,09514 g Fe_2O_3	7,10 % Fe_2O_3	7,18 % Fe_2O_3	7,45 % Fe_2O_3	2,1 -	0,1701 g Fe_2O_3	8,10 % Fe_2O_3	8,05 % Fe_2O_3	8,16 % Fe_2O_3	0,9947 -	0,0777 g Fe_2O_3	7,94 % Fe_2O_3	8,07 % Fe_2O_3	8,55 % Fe_2O_3
1,1371 -	0,08267 g Fe_2O_3	7,27 % Fe_2O_3			1,333 -	0,103 g Fe_2O_3	8,01 % Fe_2O_3			1,22 -	0,10004 g Fe_2O_3	8,20 % Fe_2O_3		
Wasser aus der Differenz			59,01 % H_2O	58,88 % H_2O	Wasser aus der Differenz			55,48 % H_2O	55,10 % H_2O	Wasser aus der Differenz			53,24 % H_2O	52,95 % H_2O

Molekularverhältnis:

	Fe_2O_3	:	MoO_3	:	H_2O						
A.	$\frac{7,18}{160}$	:	$\frac{33,81}{144}$	:	$\frac{59,01}{18}$	=	0,0449	:	0,2348	:	3,2783	=	1	:	5	:	70
B.	$\frac{8,05}{160}$	:	$\frac{36,47}{144}$	:	$\frac{55,48}{18}$	=	0,0503	:	0,2533	:	3,0822	=	1	:	5	:	60
C.	$\frac{8,07}{160}$	:	$\frac{38,69}{144}$	:	$\frac{53,24}{18}$	=	0,0504	:	0,2687	:	2,9578	=	1	:	5	:	55

Eisenmolybdat ist bereits beschrieben worden. Struve[1]) hat nämlich eine Verbindung $Fe_2O_3, 5\,MoO_3 + 16\,H_2O$ erhalten, als er eine Lösung von Kaliumtrimolybdat mit Ferrosulfat versetzte und die — infolge der Reduktion der Molybdänsäure blau, braun und schliesslich hellbraun werdende — gemischte Flüssigkeit sofort durch Einleiten von Chlor oxydierte. Hierbei schied sich ein voluminöser, gelber, nicht krystallinischer Niederschlag von der genannten Zusammensetzung aus.[2])

Es erscheint auch sehr wahrscheinlich, dass ein von Steinacker[3]) aus Eisenchlorid und Ammoniumparamolybdat erhaltener voluminöser, hell schwefelgelber, also dem hier erhaltenen ganz entspechender Niederschlag nicht, wie er angiebt, $Fe_2O_3, 4MoO_3$ zusammengesetzt, sondern mit dem beschriebenen Körper identisch ist, wenigstens wurde bei

[1])Journ. prakt. Chem. 61, 459.

[2]) Dieselbe Verbindung ist auch auf anderem Wege erhalten worden. Bärwald (Inaug. Diss. Berlin, 1885) hat durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniumparamolybdat eine gelbe, ausgezeichnet krystallisierende Verbindung $7(NH_4)_2O, 18\,MoO_3, 3H_2O_2 + 11\,H_2O$ erhalten. Die Lösung derselben in Wasser — die Konstitution der betreffenden Verbindung steht hier ausser Erörterung — giebt mit Ferrosulfat einen gelben, voluminösen Niederschlag, und dies r hat nach Bärwald die Zusammensetzung $Fe_2O_3, 5\,MoO_3 + 16\,H_2O$, ist a'so mit dem von Struve beschriebenen Körper identisch und entsteht ja auch wie Bärwald richtig bemerkt, unter dense' en Versuchsbedingungen aus dem sauren Ammoniummolybdat, Ferrosulfat und Wasserstoffsuperoxyd, d. h. Wasserstoffsuperoxyd vertritt bei dem hier befolgten Wege der Darstellung die Stelle des Chlors bei dem Struve'schen Verfahren.

[3]) Jahresber. d. Chemie 1861. 238. Die betreffende Arbeit scheint nur als Dissertation erschienen zu sein. Es können daher keine näheren Angaben, besonders über die von Steinacker befolgte Methode der Analyse, gemacht werden.

der Umsetzung des Ammoniumparamolybbates nie eine derartige Verbindung erhalten.

Die Reihe der bisher bekannten Eisenmolybdate ist damit erschöpft, nicht aber die Zahl der darstellbaren Verbindungen, denn man erhält ein

Saures Eisenmolybdat Fe_2O_3, $10MoO_3$ + Xaq,

das als $3^1/_2$fach saures Salz bezeichnet werden kann, bei der

Einwirkung von Natriumtetramolybdat auf Ferrichlorid.

Diese Verbindung scheidet sich beim Verdunsten äquivalenter Mengen beider Lösungen als ein schwach blassgelb gefärbter, voluminöser Niederschlag aus und ergab bei der Analyse die folgenden Werte:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für Fe_2O_3, $10MoO_3$ + $110H_2O$
1,397 g	0,5548g MoO_3	39,71% MoO_3	39,81% MoO_3	40,22% MoO_3
0,92 -	0,3671- -	39,90 -		
1,397 -	0,0625- Fe_2O_3	4,48 - Fe_2O_3	4,46 % Fe_2O_3	4,47% Fe_2O_3
0,92 -	0,0408- -	4,44% -		
Wasser aus der Differenz			55,73 % H_2O	55,31% H_2O.

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

	Fe_2O_3	:	MoO_3	:	H_2O
=	$\frac{4,46}{160}$		$\frac{39,81}{144}$		$\frac{55,73}{18}$
=	0,0279	:	0,2765	:	3,0961
=	1	:	9,91	:	110,97
=	1	:	10	:	110

Fasst man die bei der Darstellung der beschriebenen Verbindungen gewonnenen Erfahrungen zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Bei der Umsetzung von normalem Natriummolybdat mit Ferrichlorid bildet sich normales Eisenmolybdat.

Molybdate der Alkalien, die auf 1 Mol. Basis 2 oder $2^1/_3$ Mol. Molybdänsäure enthalten, geben die Verbindung $Fe_2O_3, 5MoO_3 + X aq$. (also $1^2/_3$ fach saures Salz), d. h. einen weniger sauren Körper als die Ausgangsprodukte, und Natriumtetramolybdat giebt mit Ferrichlorid den Körper $Fe_2O_3, 10MoO_3 + X aq$ (d. h. ein $3^1/_3$ fach saures Eisenmolybdat), also gleichfalls eine basischere Verbindung. Es mussten daher bei sämtlichen Versuchen noch saurere Körper bez. Molybdänsäure in der Mutterlauge sich befinden.

Es gelang nicht dieselben zu isolieren, wohl aber war es möglich ein

Eisenammoniummolybdat

darsuztellen, welches sich gleichfalls bei der Umsetzung von Ammoniumparamolybdat mit Eisenchlorid bildet.

Filtriert man das bei der Umsetzung dieser Körper entstehende Salz $Fe_2O_3, 5MoO_3$ ab, so beobachtet man, dass sich, beim Einengen der schwach gelb gefärbten Mutterlauge über Schwefelsäure, in geringer Menge kleine, weisse, prismatische Täfelchen bilden. Diselben haben die Zusammensetzung

$$Fe_2O_3, 3(NH_4)_2O, 12MoO_3 + 20H_2O.$$

Ihre Analyse ergab:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $Fe_2O_3, 3(NH_4)_2O, 12MoO_3, 20H_2O$
0,222 g	0,1594 g MoO_3	71,80% MoO_3	71.76% MoO_3	71,82% MoO_3
0,421 -	0,3019 - MoO_3	71,71% MoO_3		
0,222 -	0,01416 - Fe_2O_3	6,38% Fe_2O_3	6,43% Fe_2O_3	6,73% Fe_2O_3
0,421 -	0,02723 - Fe_2O_3	6,47% Fe_2O_3		
0,39 -	0,0998 - Pt.	6,83% $(NH_4)O$	6,78% $(NH_4)_2O$	6,49% $(NH_4)_2O$
0,23 -	0,0585 - Pt.	6,73% $(NH_4)_2O$		
Wasser aus der Differenz			15,03% H_2O	14,96% H_2O.

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

$$Fe_2O_3 : (NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O$$
$$= \frac{6,43}{160} : \frac{6,78}{52} : \frac{71,76}{144} : \frac{15,03}{18}$$
$$= 0,0397 : 0,1304 : 0,4983 : 0,835$$
$$= 1 : 3 : 12 : 20$$

Der Körper zersetzt sich bereits beim Uebergiessen mit Wasser unter Gelbfärbung und ist schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in verdünnten Säuren löslich.

Er musste als ein Dimolybdat $Fe_2O_3, 6\,MoO_3 + 3\,[(NH_4)_2O, 2\,MoO_3]$ betrachtet werden, wäre also gleichfalls eine säureärmere Verbindung als das Paramolybdat.

Verschiedene Gründe sprechen gegen eine derartige Auffassung, doch sei die Erörterung der Natur des Körpers auf später verschoben und an dieser Stelle zunächst hervorgehoben, dass derselbe und eine Anzahl analog zusammengesetzter schon auf anderem Wege dargestellt sind.

Struve[1]) hat nämlich eine Reihe von Verbindungen

$$3\,R_2O,\ R_2O_3,\ 12\,MoO_3 + X\,aq,$$

wo R Kalium, Natrium oder Ammonium, R_2O_3 Aluminium-, Chrom-, oder Eisenoxyd ist, erhalten und zwar dadurch, dass er Kaliumtrimolybdat oder Natriumtrimolybdat resp. Ammoniumparamolybdat mit den Oxydhydraten der genannten Elemente kochte. Es gelang ihm auf diesem Wege darzustellen die Körper:

$$3\,K_2O,\ Al_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$
$$3\,(NH_4)_2O,\ Al_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$
$$3\,K_2O,\ Cr_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$
$$3\,(NH_4)_2O,\ Cr_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$
$$3\,Na_2O,\ Cr_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 21\,H_2O,$$

nicht aber die entsprechenden Eisenverbindungen rein zu erhalten.

Ueber dieselben giebt er das Folgende an:

„Kocht man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit Eisenoxydhydrat, so löst sich nach und nach das Oxyd auf und färbt die Lösung orange, aus der man durch vorsichtiges Abdampfen zuerst unkrystallinische, rotbraune Eisenoxyd-Verbindungen, die sich in Wasser leicht auflösen, erhält. Bei fernerem Abdampfen krystallisiert das Eisenoxydsalz heraus, doch stets verunreinigt durch basische Verbindungen. Mir ist es nicht gelungen, dieses Salz in solcher Quantität in reinem Zustande darzustellen, dass ich die Analyse desselben ausführen konnte; doch höchst wahrscheinlich hat es dieselbe Zusammensetzung, wie die früheren Salze, indem es dieselben

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 61. 1854. S. 449.

mikroskopischen Krystalle von gelblich-weisser Farbe, wie jene Salze giebt."

Hieraus geht sicher hervor, dass Struve den oben beschriebenen Körper, wenn auch nicht analysiert, so doch unter den Händen gehabt hat.

Der hier beschriebene Weg der Reindarstellung der Eisenverbindung liess es nicht ohne Interesse erscheinen, auch die Darstellung der entsprechenden Aluminium- und der Chromverbindung auf dieselbe Weise zu versuchen.

In der That erhält man, bei Zusatz von Aluminiumsulfat oder Chromalaunlösung zu Ammoniumparamolybdat, klare Lösungen, aus denen sich, beim Verdunsten über Schwefelsäure, die beiden gesuchten Verbindungen in reinem Zustande abscheiden.

V. Abschnitt.

Aluminiumammoniummolybdat

$3(NH_4)_2O$, Al_2O_3, $12\,MoO_3$, $22\,H_2O$.

Dasselbe bildet rein weisse, glänzende Täfelchen. Seine Analyse[1]) ergab:

Angew. Substanz	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechnet für $Al_2O_3.3(NH_4)_2O.$ $12MoO_3.22H_2O$
1,0477 g	0,7582 g MoO_3	72,39 % MoO_3	72,45 % MoO_3	72,54 % MoO_3
0,55 -	0,3989 - -	72,52 - -		
1,0477 -	0,04975 - Al_2O_3	4,75 - Al_2O_3	4,64 % Al_2O_3	4,29 - Al_2O_3
0,55 -	0,0249 - -	4,53 - -		
0,614 -	0,1476 - Pt	6,41 % $(NH_4)_2O$	6,46 %	6,55 %
0,32 -	0,078 - -	6,50 % $(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O$	$(NH_4)_2O$
Wasser aus der Differenz			16,46 % H_2O	16,62 % H_2O

[1]) Die Analyse bereitete in diesem Falle besondere Schwierigkeiten. Die quantitative Trennung von Molybdän und Thon-

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & Al_2O_3 : & (NH_4)_2O : & MoO_3 : & H_2O \\
= & \frac{4,64}{102} & \frac{6,46}{52} & \frac{72,45}{144} & \frac{16,46}{18} \\
= & 0,0455 : & 0,1242 : & 0,5031 : & 0,9144 \\
= & 0,9 : & 3,03 : & 12,31 : & 22,33 \\
= & 1 : & 3 : & 12 : & 22
\end{array}
$$

Der Körper ist von Struve mit 20 Mol. H_2O auf anderem Wege, wie bereits erwähnt, erhalten, und er beschreibt auch die analog zusammengesetzte Kaliumverbindung.

Nach Gentele[1]) existiert auch die Natriumverbindung $3\,Na_2O, Al_2O_3, 12\,MoO_3 + 22$ aq.

Eine anders zusammengesetzte Molybdänverbindung des Aluminiums $H_3(Al\,MoO_4)_3, 2\,KHMoO_4 + 5\,H_2O$ (also $2\,K_2O, Al_2O_3, 10\,MoO_3 + 15\,H_2O$) erhielt Parmentier[2]), durch Erhitzen von Kaliumdimolybdat mit Aluminiumoxydhydrat auf 150° unter Druck oder durch vorsichtiges Zusammenschmelzen, als krystallisierte Masse.[3])

---

erde gelang durch Ausfällen des Molybdäns unter Druck als Schwefelmolybdän nach vorherigem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Diese Operation wurde 2—3 mal wiederholt, bis das Filtrat eine vollständig klare, wasserhelle Färbung zeigte. Die Thonerdebestimmung geschah dann in bekannter Weise.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 81,413. Sie entsteht durch Fällen von Kalialaun mit überschüssigem $Na_2\,MoO_4$, nach Auflösen des Niederschlages in der Flüssigkeit durch Zusatz von HCl, beim Stehen in leicht löslichen Nadeln.

[2]) Compt. rend. 94, 1713.

[3]) Auch eine analoge Chrom-Eisenverbindung soll so darstellbar sein.

VI. Abschnitt.

Chromammoniummolybdat.

Dasselbe bildet kleine, quadratische Täfelchen von rosaroter Farbe. Seine Analyse[1]) ergab:

Angew. Subst.	Gefunden	oder in %	Mittel in %	Berechn. für Cr_2O_3, $3(NH_4)_2O$, $12MoO_3$, $26H_2O$
1,0136 g	0,7025 g MoO_3	69,31 % MoO_3	69,17 % MoO_3	69,01 % MoO_3
0,55 -	0,5797 g MoO_3	69,03 % MoO_3		
1,0136 -	0,0575 g Cr_2O_3	5,67 % Cr_2O_3	5,88 % Cr_2O_3	6,07 % Cr_2O_3
0,55 -	0,0344 g Cr_2O_3	6,08 % Cr_2O_3		
0,872 -	0,2073 g Pt	6,34 % $(NH_4)_2O$	6,24 % $(NH_4)_2O$	6,23 % $(NH_4)_2O$
0,432 -	0,09945 g Pt	6,14 % $(NH_4)_2O$		
	Wasser aus der Differenz		18,71 % H_2O	18,69 % H_2O

Aus den gefundenen Prozentzahlen ergab sich das folgende Molekularverhältnis:

$$Cr_2O_3 : (NH_4)_2O : MoO_3 : H_2O$$

$$= \frac{5,88}{152} : \frac{6,24}{52} : \frac{69,17}{144} : \frac{18,71}{18}$$

$$= 0,0387 : 0,12 : 0,4803 : 1,0394$$

$$= 1 : 3 : 12 : 26.$$

Von Molybdaten des Chromoxyds sind ausser dieser von Struve, wie erwähnt, auf anderem Wege dargestellten Verbindung noch beschrieben die entsprechenden Körper

$$3\,K_2O,\ Cr_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$

$$3\,Na_2O,\ Cr_2O_3,\ 12\,MoO_3,\ 20\,H_2O$$

[1]) Der Gang der Analyse war derselbe, wie bei dem Aluminiumammoniummolybdat.

VII. Abschnitt.

Theoretisches.

Bevor einige Betrachtungen über die Natur der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen angestellt werden, sei in der beigefügten Tabelle (s. Tafel I am Schluss) ein Ueberblick über sämtliche verschiedenen normalen und sauren Salze der Molybdänsäure gegeben (die hier neu bez. wiederholt dargestellten Körper sind mit *Cursivschrift* verzeichnet).

Aus dieser Zusammenstellung ist am besten ersichtlich, dass ausser solchen Molybdaten, deren Formel so zerlegt werden kann, dass zu einem Molekül Basis eine ganze Anzahl von Säuremolekülen gehört, sich auch (ähnlich den bislang bekannten Paramolybdaten) mannigfache neue Verbindungsformen finden, in denen Basis zu Säure nicht in einem einfachen Verhältnis steht.

Die Konstitution der ersteren lässt sich einfach nach Ulliks[1]) Vorgang durch die Annahme kettenförmiger Bindungen in folgender Weise

$$RO - MoO_2 - O - MoO_2 \ldots\ldots MoO_2 - OR,$$

wo bis 16 Säurereste mit einander verbunden sein müssten, erklären. Diejenige der letzteren macht grössere Schwierigkeiten. Man hat sich früher damit begnügt — in Betracht kommen hier nur die bisher bekannten Paramolybdate — dieselben als Doppelsalze zu betrachten, also etwa[2]) — je nach der Annahme der Zusammensetzung —

$3\,R_2O, 7\,MoO_3$ als $2\,(R_2O, 2\,MoO_3) + R_2O, 3\,MoO_3$

oder $5\,R_2O, 12\,MoO_3$ als $4\,(R_2O, 2\,MoO_3) + R_2O, 4\,MoO_3$.

Nach — noch kürzlich — von Blomstrand[3]) gemachten Ausführungen „ist man, falls man den Versuch machen

---

[1]) l. c.

[2]) cfr. Blomstrand, Zeitschr. Anorg. Chem. B. 2. 23.

[3]) l. c.

will, diese Körper strukturchemisch zu erklären, unbedingt zu dieser Annahme genötigt, nach der dann jeder Teil für sich leicht zu erklären ist."

Dass diese Annahme des Vorliegens von Molekularverbindungen nur ein Notbehelf ist, liegt klar auf der Hand, braucht doch nur daran erinnert zu werden, dass das Ammoniumparamolybdat sich in der Hitze in Tetrasalz, in der Kälte in Trimolybdat zersetzt, dass also zweierlei Formeln für dasselbe möglich erscheinen.

Schon vor der citierten Aeusserung Blomstrands ist jedoch ein Versuch gemacht worden, auch diese Körper, die nach Blomstrand — im Gegensatz zu den einfacher zusammengesetzten Molybdaten — sich nicht von Polysäuren ableiten lassen sollen, anders aufzufassen.

Michaelis führt nämlich aus,[1]) dass die Parasalze auf ein Hydrat

$$X_7O_{18}(OH)_6 \text{ oder } X_{12}O_{31}(OH)_{10}$$

zurückzuführen seien, ist also der Ansicht, dass in ihnen, ebenso wie in den übrigen Molybdaten, Salze besonderer Sättigungsstufen vorliegen.

Wie soll man sich aber die Konstitution eines solchen Restes vorstellen? Michaelis lässt diese Frage unbeantwortet; die Uebertragung der für die übrigen Molybdate gebräuchlichen Anschauungen auf diesen Kern würde jedoch zu Formeln wie

führen, die mehr als problematisch sind.

---

[1]) Graham Otto II. 2. S. 1152.

Eine weit einfachere Erklärungsweise für diese Verbindungen lässt sich nun nach einer von Friedheim[1]) entwickelten Theorie aufstellen:

In der hypothetischen Säure der Trimolybdate

$$\begin{array}{l} O\,MoO_2.\,OH \\ \diagup \\ MoO_2 \\ \diagdown \\ O\,MoO_2.\,OH \end{array}$$

werden zwei einwertige Reste — $O\,MoO_2.\,OH$ an Molybdän gebunden angenommen. Der Annahme, dass von dem sechswertigen Molybdänatom eine noch grössere Anzahl derartiger Reste angelagert werden kann, steht nichts im Wege, und würde ein Körper

$$Mo\,(OMoO_2.\,OH)_6$$

der Maximalvalenz des Molybdäns entsprechen.

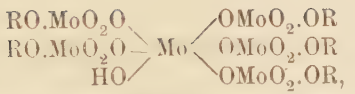
Eine derartige hypothetische Hexahydroxylverbindung wäre, ebenso wie die nach den alten kettenförmigen Formeln aufgebauten, als „kondensierte Molybdänsäure" zu betrachten. Die Kondensation findet hier eben nur in anderer Weise statt.

Ebenso wie von jenen, lassen sich von dieser durch Ersatz des Hydroxylwasserstoffs Salze ableiten, und die so entstehenden sind die Paramolybdate, denn es ist ja

$$Mo\,(OMoO_2.\,OR)_6 = 3\,R_2O,\,7\,MoO_3.$$

Die Annahme einer derartigen Bindungsweise bringt aber auch andere Vorteile mit sich. Denkt man sich nur fünf Valenzen des Molybdänatoms in beschriebener Weise gesättigt, so gelangt man zu der Formel:

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, Artikel Wolfram.



die den Paramolybdaten $5\,R_2O$, $12\,MoO_3$ entsprechen würde, wenn man ein Molekül Wasser als Konstitutionswasser, dieselben also als

$$5\,R_2O,\ H_2O,\ 12\,MoO_3 = 2[R_5H\,Mo_6\,O_{21}]$$

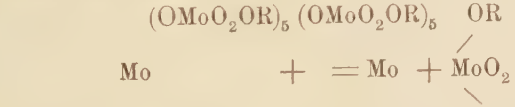
betrachtet.

Eine derartige Vorstellungsweise lässt es ohne weiteres nicht nur möglich, sondern sogar selbstverständlich erscheinen, dass die vielfach gepflogene Erörterung, ob den Paramolybdaten die Formel

$$3\,R_2O,\ 7\,MoO_3 \text{ oder } 5\,R_2O,\ 12\,MoO_3$$

zukommt, eine vergebliche war, dass vielmehr beide Sättigungsstufen existieren.

Nach den bisherigen Erfahrungen bei anderen Verbindungen muss man erwarten, dass der Uebergang des Molybdänsäurereicheren in das Molybdänsäureärmere sich, unter Mitwirkung des Wassers, wie folgt, vollzieht:



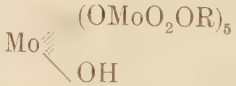
also besonders beim Kochen eintreten musste, womit die von Marignac bei den Parawolframaten gemachten Erfahrungen vollständig übereinstimmen.

Möglich ist, dass beide Sättigungsstufen für Kalium, Natrium und Ammonium gleichzeitig existieren, vielleicht ist auch eines der bisher bekannten Salze auf die eine, ein zweites auf die andere zurückzuführen.

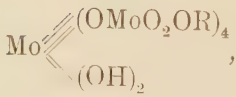
Diese Frage wird wohl, wie bereits von Friedheim angeführt, in erster Linie durch eine genaue Ermittelung der Bindungsverhältnisse des Wassers, sodann durch

krystallographische und physikalisch chemische Untersuchungen gelöst werden. Das Studium der Spaltungs- und Umsetzungsprodukte kann dagegen kaum eine Entscheidung über die Form der Paramolybdate herbeiführen, denn die von Westphal beobachtete Thatsache, dass, bei der Umsetzung ein und desselben Ammoniumparamolybdates mit Chlorcalcium, sowohl $2\,CaO,\ 3\,(NH_4)_2O,\ 12\,MoO_3$ als auch $3\,CaO,\ 3\,(NH_4)_2O,\ 14\,MoO_3$ erhalten wird, lässt ohne weiteres erkennen, dass es nicht zulässig ist, aus der Zusammensetzung des entstehenden Doppelsalzes einen Rückschluss auf die Konstitution der Ausgangssubstanz zu machen, dass man vielmehr entweder, wie erwähnt, eine teilweise Umlagerung derselben unter Einwirkung des Wassers, oder unter derjenigen des Metallsalzes selbst annehmen muss.

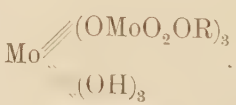
Die entwickelte Theorie kann aber auch noch in anderer Hinsicht ausgedehnt werden. Einmal ist es möglich, durch weiteren Ersatz der $-OMoO_2OR$ Gruppen durch OH Gruppen, ausser zu



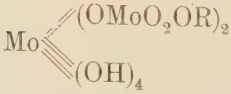
zu



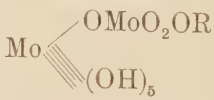
,



.



und



zu gelangen. In diesen kann man sich weiter erstens denken, dass die Atome durch H Atome ersetzt sind — also saure Salze der betreffenden Körper existieren —, sodann zweitens, dass der Wasserstoff der an das Stammmolybdänatom gebundenen Hydroxylgruppen gleichfalls durch Metall vertreten werden kann.

So gelangt man zu den mannigfachsten Verbindungsformen — es sind deren im Ganzen 42, die sich auf 29 verschiedene Sättigungsstufen beziehen lassen —, von denen hier nur diejenigen aufgeführt werden mögen, die zur Erklärung der hier beschriebenen Salze notwendig sind (s. Tafel II am Schluss).

Es ist aus den angeführten Formeln ohne weiteres ersichtlich, dass sich derartige Körper, beim Behandeln mit Wasser, in der verschiedensten Weise umsetzen müssen.

So wurde gezeigt, dass sich bei der Umsetzung des Ammoniumparamolybdates die verschiedensten Sättigungsstufen bilden.

Nimmt man für dasselbe die Formel $Mo(OMo_2.OR)_6$ an, so sind folgende Umsetzungen möglich:

1. $\underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_6 + H_2O}_{2(3R_2O,7MoO_3)} = \underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_5(OH) + ROMoO_3OH}_{5R_2O,12MoO_3 + R_2O,2MoO_3}$

2. $\underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_6 + 2H_2O}_{3R_2O,7MoO_3} = \underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_4(OH)_2 + 2(ROMoO_3OH)}_{2R_2O,5MoO_3 + R_2O,2MoO_3}$

3. $\underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_6 + 3H_2O}_{2(3R_2O,7MoO_3)} = \underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_3(OH)_3 + 3(ROMoO_3OH)}_{3R_2O,8MoO_3 + 2(R_2O,MoO_3) + R_2O,4MoO_3}$

4. $\underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_6 + 4H_2O}_{3R_2O,7MoO_3} = \underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_2(OH)_4 + 4(ROMoO_3OH)}_{R_2O,3MoO_3 + 2(R_2O,2MoO_3)}$

5. $\underbrace{Mo(OMoO_2.OR)_6 + 5H_2O}_{2(3R_2O,7MoO_3)} = \underbrace{MoO(MoO_2.OR)(OH)_5 + 3(ROMoO_3OH)}_{R_2O,4MoO_3 + 5(R_2O,2MoO_3).}$

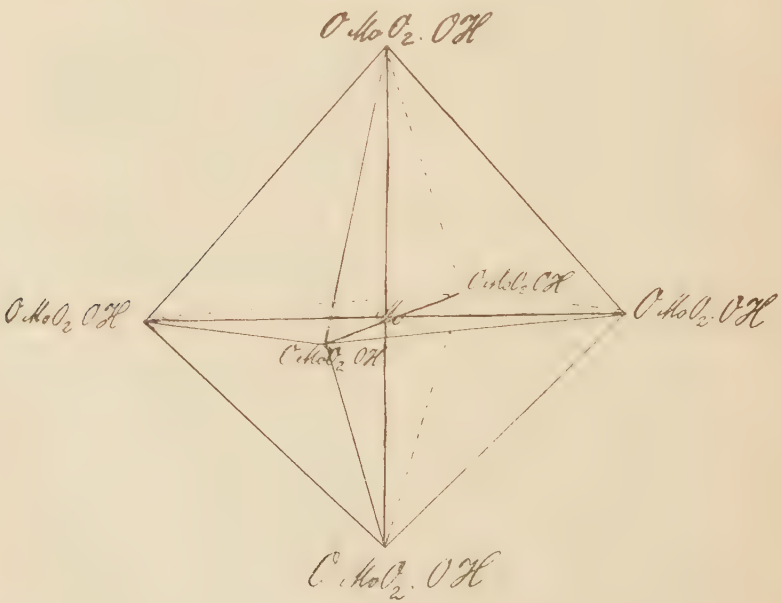
Von diesen Produkten wurden in der That eine ganze Reihe erhalten, und es ist auch aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, dass ein Salz $3\,R_2O.\,7\,MoO_3$ sich unter der Einwirkung des Wassers, sowohl in Tetramolybdat (Gleichung 3 und 5), als auch in Trimolybdat zersetzen kann, dass es also unzulässig ist, eine Entscheidung über die Zusammensetzung des Ausgangsproduktes aus den Spaltungsprodukten herbeiführen zu wollen.

— – –

Es sollen diese theoretischen Erwägungen nicht abgeschlossen werden, ohne noch auf folgendes hinzuweisen: Die Formel

$$MO\,(OMoO_2.\,OR)_6$$

lässt sich räumlich, wie folgt, erklären:



Durch Substitution der in den Oktaederecken befindlichen Atomgruppen lassen sich sämtliche übrigen Molybdänverbindungen ableiten, und es ist auf diese Weise möglich, sich eine Vorstellung über die Konfiguration dieser und verwandter Körperklassen (Wolfram, Chrom etc.) zu machen.

Die weitere Ausführung dieser Ansichten kann nur an anderer Stelle erscheinen.

Die vorliegende Arbeit wurde im „wissenschaftlich-chemischen Laboratorium, Berlin N“ ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozenten Dr. C. Friedheim für die Anregung zu dieser Arbeit und für die freundliche Unterstützung, die mir derselbe, zumal hinsichtlich der im letzten Teile gegebenen theoretischen Erwägungen, hat zu Teil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 5

I. Kobaltmolybdate 9-43

Verhalten von Na_2O, MoO_3 gegen $CoCl_2$ . . . 9

„ „ Na_3O, $2MoO_3$ „ „ . . . 13

„ „ Na_2O, $4MoO_3$ „ „ . . . 19

„ „ $3Na_2O$, $7MoO_3$ „ „ . . . 23

„ „ $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$ „ . . . 30

Folgerungen 42

II. Nickelmolybdate 43-61

NiO, MoO_3 44

Na_2O, $2NiO$, $6MoO_3$ 46

NiO, $3MoO_3$ 49

Verhalten von $3(NH_4)_2O$, $7MoO_3$ gegen $NiCl_2$. 50

Folgerungen 59

III. Manganmolybdate 62-75

MnO, MoO_3 62

MnO, $2Na_2O$, $6MoO_3 + 19H_2O$ 67

$(NH_4)_2O$, $2MnO$, $6MoO_3 + 16H_2O$ 68

$(NH_4)_2O$, MnO, $3MoO_3 + 2^1/_2H_2O$ 69

$(NH_4)_2O$, $3MnO$, $6MoO_3 + 16H_2O$ 71

$2MnO$, $3(NH_4)_2O$, $12MoO_3 + 22H_2O$ 72

IV. Eisenmolybdate 75-85

Fe_2O_3,$3MoO_3$ 75

Fe_2O_3,$5MoO_3$ 77

Fe_2O_3,$10MoO_3$ 81

Fe_2O_3,$3(NH_4)_2O$, $12MoO_3$ 82

V. Aluminiumammoniummolybdat . . . 85

VI. Chrom „ „ „ . . . 87

VII. Theoretisches 88

Tafel I.

No.	Verhältnis v. Basis : Säure	Benennung	Formel (R^I sei ein einwertiges Element)	Genauer untersuchte Salze (R^{II} = zweiwertiges Element, R^{III} = dreiwertiges Element)
1.	1 : 1 (2 : 2)	Normales Molybdat	R^I_2O, MoO_3	R^I = Li (Delafontaine, Rammelsberg) R^{II} = Sr (Schulze, Clarke, Smith, Bradbury, Westphal) R^{II} = Mg (Struve, Delafontaine, Westphal, Ullik) R^I = K (Svanberg, Struve, Ullik, Delafontaine) R^{II} = Sn (Berzelius) R^{II} = Zn (Schulze, Coloriano) R^{II} = *Ni* (Berzelius, Richter, Hatchet, Schulze) K_2O, MgO, $2MoO_3$ (Ullik) $(NH_4)_2O$, MgO, $2MoO_3$ (Ullik) R^I = Na (Richter, Svanberg, Struve, Delafontaine, Walden, Gentele, Ullik) R^{II} = *Co* (Schulze, Coloriano, in der Natur Pateroit) R^{II} = Cd (Smith, Bradbury, Schulze) R^I = $(NH_4)_2O$ (Käferstein, Marignac, Schröder, Svanberg, Struve, Flückiger, Wernicke) R^{II} = Ba (Svanberg, Struve, Schulze, Clarke, Smith, Bradbury, Westphal) R^{III} = *Fe* (Schulze, Ferrano) R^{II} = Ca (Ullik, Schulze, Smith, Bradbury, Westphal). R^{II} = Ag (Richter, Svanberg, Struve, Delray, Smith, Bradbury, Muthmann, Rautenberg). R^{II} = *Mn* (Schulze, Struve, Coloriano). R^{II} = Ti (Delafontaine, Oettinger, Flemming). R^{II} = Pb (Berzelius, Maass, Hatchet, Charterel, Schulze, Göbel, Smith, Bradbury, Cossa, Manross).
2.	1 : 1,5 (4 : 6)	$1^1/_2$fach saures Molybdat	$2R^I_2O, 3MoO_3$	R^{II} = Sr (Westphal) R^{III} = U (Berzelius, Brandes) *2 $(NH_4)_2O$, 2 MnO, 6 MoO_3* *$(NH_4)_2O$, 3 MnO, 6 MoO_3.*
3.	1 : 1,66	$^5/_3$fach saures Molybdat	$3R^I_2O, 5MoO_3$	R^{III} = *Fe* (Struve, Bärwald, Steinacker).
4.	1 : 1,8 (15 : 27)	$1^4/_5$fach saures Molybdat	$5R^I_2O, 9MoO_3$	*6 $(NH_4)_2O$, 3 NiO, 16 MoO_3* oder [*10 $(NH_4)_2O$, 5 NiO, 27 MoO_3*].
5.	1 : 2 (3 : 6) (5 : 10) (6 : 12)	Dimolybdat	$R^I_2O, 2MoO_3$	R^I = $(NH_4)_2O$ (Struve) R^I = Hg (Struve) R^I = Na (Svanberg, Struve, Ullik) R^I = K (Ullik) R^{III} La (Smith) *2 CoO, 4 MoO_3* *$(NH_4)_2O$, 2 MnO, 6 MoO_3* *3 $(NH_4)_2O$, Cr_2O_3, 12 MoO_3* (Struve) *3 $(NH_4)_2O$, Al_2O_3, 12 MoO_3,* (Struve) $3Na_2O, Al_2O_3, 12MoO_3$ (Gentele) $3K_2O, Al_2O_3, 12MoO_3$ (Struve) R^{III} = Di (Smith) *Na_2O, 2 CoO, 6 MoO_3* *Na_2O, 2 NiO, 6 MoO_3* $3Na_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3$ (Struve). *MnO, 2 Na_2O, 6 MoO_3* *2 NiO, 3 $(NH_4)_2O$, 10 MoO_3* $3K_2O, Cr_2O_3, 12MoO_3$ (Struve, Parmentier) [$3K_2O, Fe_2O_3, 12MoO_3$] (Struve) *3 $(NH_4)_2O$, Fe_2O_3, 12 MoO_3* (Struve).
6.	1 : 2,25 (4 : 9,14 : 31)	$2^1/_4$fach saures Molybdat	$4R^I_2O, 9MoO_3$,	*$(NH_4)_2O$, 3 NiO, 9 MoO_3* *8 $(NH_4)_2O$, 6 NiO, 31 MoO_3.*
7.	1 : 2,33 resp. 1 : 2,4 (3 : 7,6 : 14,15 : 35 5 : 12)	Paramolybdat	$3R^I_2O, 7MoO_3$ resp. $5R^I_2O, 12MoO_3$	R^I = Na (Delafontaine, Ullik, Zenker, Mauro) R^{II} = Mg (Ullik, Westphal) R^{II} = Ba (Svanberg, Struve, Delafontaine) $6(NH_4)_2O, 9K_2O, 35MoO_3$ (Westphal) R^I = K (Svanberg, Struve, Delafontaine, Marignac) $3(NH_4)_2O$, $3MgO, 14MoO_3$ (Westphal) $3(NH_4)_2O, 3BaO, 14MoO_3$ (Westphal) $3(NH_4)_2O$, $3K_2O, 14MoO_3$ (Westphal) R^I = $(NH_4)_2O$ (Delafontaine, Ullik, Rath, Haidinger, Marignac, Rammelsberg) R^{II} = Rb (Delafontaine) $3(NH_4)_2O$, 3CaO, $14MoO_3$ (Westphal) $3(NH_4)_2O$, 6SrO, $21MoO_3$ (Westphal) *CoO, 2 Na_2O, 7 MoO_3* *3 CoO, 3 Na_2O, 14 MoO_3* *2 MnO, 3 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3* *3 $(NH_4)_2O$, 7 MoO_3,* *+ 3 CoO, 7 MoO_3 + Xaq oder 5 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3 + 5 CoO, 12 MoO_3 + Xaq,* *3 $(NH_4)_2$ O, 7 MoO_3 + 5 [3 CoO, 7 MoO_3] + Xaq oder 5 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3 + 5 [5 CoO,* *12 MoO_3] + Xaq.* *5 [$(3NH_4)_2O$, 7 MoO_3] + 7 [3 CoO, 7 MoO_3] + Xaq oder* *5 [5 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3] + 7 [5 CoO, 12 MoO_3] + Xaq.* *2 [$(3NH_4)_2O$, 7 MoO_3] +* *3 [3 CoO, 7 MoO_3] + Xaq oder 2 [5 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3] + 3] 5 CoO, 12 MoO_3] + Xaq.* *3 [3 $NH_4)_2O$, 7 MoO_3] + 5 [3 CoO, 7 MoO_3] + Xaq oder 3 [5 $(NH_4)_2O$, 12 MoO_3] +* *5 [5 CoO, 12 MoO_3] + Xaq.*
8.	1 : 2,5 (2 : 5,4 : 10, 10 : 25,18 : 70)	$2^1/_2$fach saures Molybdat	$2R^I_2O, 5MoO_3$	R^{II} = Ba (Svanberg, Struve, Delafontaine) *2 CoO, 5 MoO_3 + 2 [2 $(NH_4)_2O$, 5 MoO_3]* *4 CoO, 6 Na_2O, 25 MoO_3* R^{II} = Ag (Svanberg, Struve) $(NH_4)_2O$, CuO, $5MoO_3$ (Struve) *5 (2 CoO, 5 MoO_3) + 9 [2 $(NH_4)_2O$, 5 MoO_3]* *4 Na_2O, 6 CoO, 25 MoO_3.*
9.	1 : 2,8 (5 : 14,12 : 34)	$2^4/_5$fach saures Molybdat	$5R^I_2O, 14MoO_3$	*3 $(NH_4)_2O$, 9 NiO, 34 MoO_3* R^{II} = *Ni.*
10.	1 : 3	Trimolybdat	$R^I_2O, 3MoO_3$	R^I = Na (Ullik, Svanberg, Struve) R^I = $(NH_4)_2O$ (Kämmerer, Berlin, Jean) R^{II} = Ba (Svanberg, Struve) R^{II} = *Ni* (Ullik) R^I = K (Ullik, Svanberg, Struve) R^{II} = Zn (Ullik) R^{II} = Mg (Ullik) R^{II} = Cu (Ullik) R^{II} = Ca (Ullik) R^{II} = *Co* (Ullik).
11.	1 : 3,33	$3^1/_3$fach saures Molybdat	$3R^I_2O, 10MoO_3$	R^{III} = *Fe.*
12.	1 : 4	Tetramolybdat	$R^I_2O, 4MoO_3$	R^I = $(NH_4)_2O$ (Wittstein, Svanberg, Struve, Westphal) R^I = Na (Ullik) NaOH, $4MoO_3$ (Ullik, Zepharowich) KOH, $4MoO_3$ (Ullik) R^{II} = Zn (Ullik) R^{II} = Ca (Ullik).
13.	1 : 5	5fach saures Molybdat	$R^I_2O, 5MoO_3$	NaOH, $5MoO_3$ (Ullik, Zepharowich).
14.	1 : 8	8fach saures Molybdat	$R^I_2O, 8MoO_3$	R^I = Na (Ullik) R^{II} = Ba (Ullik) R^{II} = Mg (Ullik) R^{II} = Ca (Ullik).
15.	1 : 9	9fach saures Molybdat	$R^I_2O, 9MoO_3$	R^I = $(NH_4)_2O$ (Finkener, Westphal) R^{II} = Ba (Svanberg, Struve).
16.	1 : 10	10fach saures Molybdat	$R^I_2O, 10MoO_3$	R^I = Na (Ullik).
17.	1 : 16	16fach saures Molybdat	$R^I_2O, 16MoO_3$	R^I = Na (Ullik) R^{II} = Mg (Ullik).